



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 25/00, 37/06, H01M 4/90, 4/92, B22F 9/16		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/37173 (43) Date de publication internationale: 29 juin 2000 (29.06.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA99/01165</p> <p>(22) Date de dépôt international: 3 décembre 1999 (03.12.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 09/218,138 22 décembre 1998 (22.12.98) US</p> <p>(71) Déposant: HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75 René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).</p> <p>(72) Inventeurs: SCHULZ, Robert; 68 Bel-Horizon, Sainte-Julie, Québec J0L 2S0 (CA). LALANDE, Guy; 4775 Bréboeuf, Montréal, Québec H2J 3L3 (CA). DENIS, Marie-Chantal; 2318 Saint-Jacques, Montréal, Québec H3J 2M7 (CA). DO-DELET, Jean-Pol; 14, Charles de Longueuil, Sainte-Julie, Québec J0L 2S0 (CA).</p> <p>(74) Mandataire: ROBIC; 55 Saint-Jacques, Montréal, Québec H2Y 3X2 (CA).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING A SUPPORTED CATALYST</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTÉ</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for making a supported catalyst with a nanocrystalline structure and large specific surface area wherein the first step consists in preparing a nanocrystalline material consisting of a metastable composite or alloy of at least two distinct chemical compounds or elements containing at least a catalytic species. The resulting material has a nanocrystalline structure with crystals having a size less than 100 nm. The second step consists in subjecting the nanocrystalline material to leaching using a so-called leaching solution so as to eliminate partly or completely at least one of the compounds or elements of the material, other than the catalytic species. Advantageously, a non-leachable chemical compound or element acting as support to the catalytic species, such as carbon black, is added to the material in the first step or to the leaching solution in the second step. The use of a non-leachable chemical compound or element enables to further separate the particles and the nanocrystals and consequently to increase the catalyst active surface. Thus it is possible to decrease the amount of the species having a catalytic function which often is costly. Said method enables to obtain a catalyst support in the form of a nanocomposite, a solid solution, an intermetallic compound or a combination thereof as the case may be, with a nanocrystalline structure and a large specific surface area usually more than 2 m²/g.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention vise un procédé de fabrication d'un catalyseur supporté d'une structure nanocrystalline et de grande surface spécifique dans lequel dans une première étape, on prépare un matériau nanocrystallin constitué d'un composite ou alliage métastable d'au moins deux composés ou éléments chimiques distincts contenant au moins une espèce catalytique. Le matériau ainsi préparé a une structure nanocrystalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm. Dans une seconde étape, on soumet le matériau nanocrystallin à une lixiviation au moyen d'une solution dite de lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un des composés ou éléments du matériau, autre que la ou les espèces catalytiques. Avantageusement, un composé ou élément chimique non lixiviable servant de support à l'espèce catalytique, tel que du noir de carbone, est ajouté au matériau à la première étape ou à la solution de lixiviation à la seconde étape. L'utilisation du composé ou élément chimique non lixiviable permet de séparer davantage les particules et les nanocristaux et par conséquent d'augmenter la surface active du catalyseur. Ainsi, il est possible de diminuer la quantité de l'espèce ayant la fonction de catalyseur, qui, souvent, est coûteuse. Ce procédé permet d'obtenir un catalyseur support se présentant sous la forme d'un nanocomposite, d'une solution solide, d'un intermétallique ou d'une combinaison de ceux-ci selon les cas, avec une structure nanocrystalline et une grande surface spécifique habituellement supérieure à 2 m²/g.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LK	Licthenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LI	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LK	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie	LR					

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTÉ

Domaine de l'invention

5 La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de catalyseurs supportés de structure nanocristalline et de grande surface spécifique, lequel procédé fait appel à une technique de broyage mécanique intense couplée à une technique de lixiviation.

L'invention a également pour objet les catalyseurs supportés ainsi préparés.

10 L'invention a enfin pour objet l'usage des catalyseurs supportés selon l'invention comme électrocatalyseurs dans des piles à combustible ou dans des électrolyseurs.

Brève description de l'art antérieur

Les catalyseurs dits de Raney sont connus depuis déjà très longtemps. Ainsi, le 15 brevet américain no 1.628.190 délivré le 10 mai 1927 au nom de Murray RANEY décrit un procédé pour produire une poudre finement divisée de Ni en faisant fondre ensemble un mélange de Ni, Al et Si. Al et Si sont ensuite dissous en traitant l'alliage avec une solution caustique, qui ne laisse que le Ni poreux ou très finement divisé.

Certains chercheurs ont également déjà suggéré de coupler le procédé de Raney 20 à une technique du broyage mécanique intense pour générer du Ni poreux. Ainsi, par exemple, dans l'article publié dans la revue *J. Alloys and Compounds*, Vol. 185 (1992), pages 25-34, un alliage de $Ni_{35}Al_{65}$ est créé par broyage mécanique, et cet alliage est ensuite soumis à une solution de 20% KOH pour en dissoudre l'Al.

Dans la demande de brevet européen publiée EP-0.734.765-A1 (1996), il fait état 25 de l'utilisation du procédé décrit ci-dessus pour la fabrication d'alliages autres que seulement ceux à base de Ni. De fait, dans cette demande, la formule de l'alliage fabriquée par broyage mécanique est Al-Me-X où Me est un métal choisi dans le groupe constitué par Ni, Co, Fe, Cu, Pd et Ag; et X est différent de Me et comprend au moins un métal choisi dans le groupe constitué par Ag, Co, Pt, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ge, W, 30 Re, Os, Ir, Au, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, In, Sn et Sb. Une fois l'alliage préparé, on dissout ensuite l'Al.

Tous ces procédés de fabrication utilisent des systèmes entièrement métalliques, ce qui engendre quelques problèmes en ce qui a trait au broyage mécanique. En effet, les métaux ont une nette tendance à effectuer des soudures à froid durant le broyage, dû à la création de surfaces métalliques fraîches au cours de l'opération. Il devient alors 5 difficile d'une part, d'opérer le broyeur sans avoir des problèmes de collage et d'autre part, minimiser l'agrégation des cristallites entre elles dans le but évident de faciliter leur séparation et d'augmenter la surface spécifique du produit final. Ainsi, il est avantageux d'utiliser comme matériau de départ au moins un composé non métallique. Ce composé peut être, par exemple, un oxyde métallique. Il peut faire partie de la composante 10 catalytique ou de la partie lixiviable.

Dans la demande de brevet internationale publiée no WO 98/32885 au nom de la Demanderesse, il est décrit un procédé de fabrication de matériaux nanocristallins à haute surface spécifique. Ce procédé comprend une première étape consistant à mélanger les éléments de l'alliage désiré à d'autres éléments agissant comme agent de dispersion. Tous ces éléments sont traités ensemble par broyage mécanique intense, par trempe rapide à partir de l'état liquide ou par une méthode alternative pertinente, afin de générer un matériau nanocristallin. Dans une seconde étape, le matériau nanocristallin obtenu est soumis à une étape de lixiviation où l'agent de dispersion est dissous totalement ou partiellement dans une solution de lixiviation. Le produit résultant garde 15 donc sa nature nanocristalline mais possède une grande porosité due à la dissolution de l'agent de dispersion. Ainsi, la surface spécifique s'accroît alors considérablement et permet d'augmenter les propriétés catalytiques pour une quantité de matériau 20 équivalente.

Il est important de comprendre que la morphologie du matériau résultant est 25 similaire à une éponge avec des pores nanométriques. En catalyse, les espèces impliquées (gaz ou ions solvatés) lors d'une réaction chimique doivent séjourner un certain temps à la surface du catalyseur pour que l'effet recherché de ce dernier puisse opérer. Ainsi, la quantité d'espèces qui réagira en fonction du temps, donc la vitesse de réaction, sera directement reliée à la surface disponible de catalyseur. Or, cette surface 30 disponible est largement accrue si on utilise une éponge nanométrique. Par contre, il faut également que les espèces puissent atteindre ou quitter (selon la réaction chimique) rapidement ces surfaces catalytiques. Cela est un problème si celles-ci doivent voyager

longtemps dans les canaux nanométriques de l'éponge pour se rendre aux surfaces situées à l'intérieur de l'éponge. En fait, il est fort probable que ces surfaces ne soient que peu utilisées si la vitesse de transport des espèces est plus lente par rapport à la vitesse de réaction chimique désirée. Ainsi, une bonne partie du matériau, i.e. le coeur de 5 l'éponge, pourrait ne servir que très peu à la catalyse. Dans le cas où le matériau utilise des métaux nobles tels que le Pt ou le Pd, il devient avantageux de fragmenter ces éponges et d'en disperser les morceaux sur un support afin d'en maximiser l'utilisation et donc de diminuer les coûts et la quantité de métaux nobles.

10 Résumé de l'invention

La présente invention propose une solution au problème ci-dessus évoqué.

Plus précisément, elle propose un procédé où durant la procédure de fabrication (synthèse) du matériau nanocristallin, on inclut des composés aux éléments chimiques insolubles à la lixiviation et ne servant pas principalement à la catalyse, et sur lesquels 15 les composés ou éléments catalytiques pourront se fixer. Par exemple, un broyage mécanique intense de Pt+Ru+MgO peut être effectué, et ce mélange broyé peut ensuite être broyé une seconde fois avec une quantité significative de noir de carbone. La lixiviation est ensuite effectuée et un catalyseur de Pt-Ru supporté sur du noir de carbone en résulte. Ce support qui, dans l'exemple donné, est du noir de carbone, peut aussi être 20 inclus à une autre étape de la procédure, par exemple à la lixiviation. Dans ce cas, on effectuera le broyage de Pt+Ru+MgO puis on procédera à la lixiviation dans une solution contenant une quantité suffisante de noir de carbone, sur lequel ira se déposer le Pt-Ru, la composante MgO étant dissoute lors de la lixiviation.

Une telle utilisation d'un composé ou élément chimique non lixiviable permet 25 de séparer davantage les particules et les nanocristaux et par conséquent d'augmenter la surface active du catalyseur. Ainsi, le procédé selon l'invention permet de diminuer la quantité de l'espèce ayant la fonction de catalyseur, qui, souvent, est coûteux.

L'invention telle que revendiquée ci-après a ainsi pour premier objet un procédé de fabrication d'un catalyseur supporté de structure nanocristalline et de grande surface 30 spécifique dans lequel:

- dans une première étape, on prépare un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou alliage métastable d'au moins deux composés ou

éléments chimiques distincts contenant au moins une espèce catalytique, le matériau ainsi préparé ayant une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et

5 dans une seconde étape, on soumet le matériau nanocristallin à une lixiviation au moyen d'une solution dite de lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un des composés ou éléments du matériau, autre que la ou les espèces catalytiques,

caractérisé en ce que au moins un composé ou élément chimique non lixiviable servant de support à l'espèce catalytique est ajouté au matériau à la première étape ou à 10 la solution de lixiviation à la seconde étape.

Ce procédé permet d'obtenir un catalyseur supporté se présentant sous la forme d'un nanocomposite, d'une solution solide, d'un intermétallique ou d'une combinaison de ceux-ci selon les cas, avec une structure nanocristalline et une grande surface spécifique habituellement supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 L'invention telle que revendiquée a pour second objet un tel catalyseur supporté. Les catalyseurs ainsi produits peuvent être utilisés comme électrocatalyseurs dans les électrolyseurs ou servir à la fabrication d'électrodes pour pile à combustible à électrolyte acide. Plus spécifiquement, ces matériaux peuvent être appliqués dans les piles à combustible à électrolyte polymérique solide. Ces piles sont de très bons candidats 20 comme source d'énergie électrique autonome pour les applications stationnaires et mobiles.

L'invention telle que revendiquée a donc pour troisième objet l'usage de ce catalyseur supporté de structure nanocristalline et de surface spécifique supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ comme électrocatalyseur dans une pile à combustible.

25 L'invention permet de fabriquer des catalyseurs complexes et dont les performances sont comparables sinon meilleures que celles offertes par les catalyseurs déjà commercialement disponibles. L'invention permet notamment la fabrication de catalyseurs supportés très complexes, ce que les procédés conventionnels de synthèse permettent difficilement de faire. Elle permet entre autres l'élaboration 30 d'électrocatalyseurs tolérants au CO ou des électrocatalyseurs pour les piles à oxydation direct du méthanol.

L'invention, sa mise en oeuvre et ses avantages seront mieux compris à la lecture de la description détaillée et non limitative qui va suivre, faite en se référant aux exemples donnés et aux dessins annexés.

5 Brève description des dessins

La figure 1a est un diagramme de diffraction X illustrant les pics de Pt et Ru d'un catalyseur à base de Pt et Ru préparé tel que décrit dans l'exemple comparatif 1 et ceux d'un catalyseur du même type supporté sur du noir de carbone et préparé tel que décrit dans l'exemple 3.

10 La figure 1b est un diagramme de diffraction X illustrant les pics de Pt et Ru d'un catalyseur à base de Pt et Ru supporté sur du noir de carbone et préparé tel que décrit dans l'exemple comparatif 2 et ceux d'un catalyseur du même type supporté sur du noir de carbone et préparé tel que décrit dans l'exemple 3.

15 La figure 2 est un diagramme de diffraction X illustrant les pics de Pt et Ru d'un catalyseur à base de Pt et Ru préparé tel que décrit dans l'exemple comparatif 1 et ceux d'un catalyseur du même type supporté sur du WO_3 et préparé tel que décrit dans l'exemple 5.

20 La figure 3 illustre les courbes de polarisation sous H_2 pur de $PtRu(MgH_2)_8BM40h/WO_3(1:1at)+BM20h+lix$ préparé tel que décrit dans l'exemple 5, de $PtRu(MgH_2)_8BM40h+lix$ tel que préparé dans l'exemple 1, et de PtRuBlack (Johnson-Matthey®).

La figure 4 illustre les courbes de polarisation obtenues sous H_2+100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs que sur la figure 3.

25 La figure 5 illustre les courbes de polarisation obtenues sous H_2 pur pour le 20% $PtRu(MgO)_8BM40h/XC-72R+lix$ tel que préparé dans l'exemple 3, le $PtRu(MgO)_8BM40h+lix$ tel que préparé dans l'exemple 1, le 20% PtRuBM40h/XC-72R tel que préparé dans l'exemple 2, et le 20% PtRu/XC-72(E-Tek®).

30 La figure 6 illustre des courbes de polarisation obtenues sous H_2+100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs que dans l'exemple 5.

La figure 7 illustre les courbes de polarisation obtenues sous H_2 pur pour le 20% $PtRu(MgO)_8BM40h+XC-72R+lix$ préparé tel que décrit dans l'exemple 3, le $PtRu(MgO)_8BM40h+lix$ préparé tel que décrit dans l'exemple comparatif 1, et le 20%

PtRu/XC-72(E-Tek®).

La figure 8 illustre les courbes de polarisation obtenues sous H₂+100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs que dans l'exemple 7.

La figure 9 est une photographie obtenue par microscopie électronique à 5 balayage de la surface d'un échantillon de l'art antérieur, PtRu(MgO)₈BM40h+lix, à un grossissement de 30000 fois, en mode d'électrons secondaires.

La figure 10 est une photographie similaire à celle de la figure 9 mais en mode d'électrons rétrodiffusés.

La figure 11 est une photographie de la surface du même échantillon, 10 PtRu(MgO)₈BM40h+lix, à un grossissement de 100000 fois, en mode d'électrons secondaires.

La figure 12 est une photographie de la surface d'un échantillon 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix à un grossissement de 30000 fois, en mode d'électrons secondaires.

15 La figure 13 est une photographie similaire à celle de la figure 12 mais en mode d'électrons rétrodiffusés.

La figure 14 est une photographie de la surface du même échantillon, 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix, à un grossissement de 100000 fois en mode d'électrons secondaires.

20 La figure 15 est une photographie similaire à celle de la figure 14 mais en mode d'électrons rétrodiffusés.

Description détaillée et non limitative de l'invention

Tel que précédemment indiqué, l'invention vise un procédé pour la fabrication 25 de catalyseurs supportés de structure nanocristalline et de surface spécifique de préférence supérieure à 2 m²/g, comprenant une première étape de broyage mécanique intense couplée à une seconde étape de lixiviation.

Les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ doivent remplir au moins une des fonctions suivantes:

30 i) être une "espèce catalytique", à savoir être un catalyseur ou un électrocatalyseur;
ii) être un agent de dispersion lixiviable;

iii) être un agent de dispersion non lixiviable ou très peu soluble dans la solution de lixiviation, en vue de servir de support.

Préférablement, la ou les espèces catalytiques utilisées contiennent au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir, Os, Au, Rh, Ag, Ru, Ni.

5 Préférablement aussi, le ou les composés ou éléments chimiques non lixiviables capables de servir de support sont choisis parmi ceux ayant une grande surface spécifique et une bonne conduction électronique. À titre d'exemples de tels composés ou éléments chimiques, on peut citer le noir de carbone, le graphite, les zéolites dopées, les polyacrylonitriles pyrolysés, les carbures et les oxydes conducteurs.

10 Alternativement, le ou les composés ou éléments chimiques non lixiviables capables de servir de support sont choisis parmi ceux ayant une grande surface spécifique et une bonne conduction ionique. À titre d'exemples de tels composés ou éléments, on peut citer les polymères ionomériques conducteurs et les céramiques conductrices d'ions.

15 Ces composés ou éléments non lixiviables servent comme dispersants et comme supports pour les espèces catalytiques. Cependant, ils peuvent également servir de compléments durant la réaction de catalyse et, par exemple, améliorer la tolérance au CO des matériaux d'électrocatalyse (e.g. le WO₃ mis en présence avec le Pt).

20 Dans tous les cas, les composés ou éléments chimiques servant de support sont utilisés en quantité telle à présenter une concentration molaire supérieure à 50% dans le catalyseur supporté fabriqué.

25 Préférablement enfin, le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables dans la seconde étape incluent au moins un élément non métallique choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S; et la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par décomposition thermique ou par réaction avec une autre phase.

30 Alternativement, le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables dans la seconde étape sont choisis dans le groupe constitué par, d'une part, Mg, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr et Zn et, d'autre part, les éléments non métalliques H, C, N, O, F, Cl, P et S; et la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par décomposition thermique ou par réaction avec une autre phase.

Dans tous les cas, les composés ou éléments chimiques lixiviables présentent une concentration molaire supérieure ou égale à 2% et inférieure ou égale à 95% par rapport

au total de tous les composés ou éléments chimiques utilisés.

Il existe plusieurs façons possibles de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, et plus précisément la première étape de celui-ci.

Selon un premier mode de réalisation possible, le matériau nanocristallin est 5 préparé sous forme de poudre par un mélange de tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ, suivi d'un seul broyage mécanique intense.

Selon un second mode de réalisation possible, on mélange tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ sauf le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un premier mélange et on procède 10 à un premier broyage mécanique intense de ce premier mélange. On ajoute alors le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un second mélange et on procède à un deuxième broyage mécanique intense de ce second mélange.

Selon un troisième mode de réalisation possible, on mélange tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ sauf le ou les composés ou 15 éléments chimiques servant de supports et le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables pour obtenir un premier mélange. On procède à un premier broyage mécanique intense de ce premier mélange; et on ajoute au premier mélange broyé le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables pour obtenir un deuxième mélange et on procède à un second broyage mécanique intense de ce second mélange. Enfin, on 20 ajoute au second mélange broyé le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un troisième mélange et on procède à un troisième broyage mécanique intense de ce troisième mélange.

Selon le mode de réalisation choisi, la première étape comprend donc un, deux ou trois broyages successifs.

25 Une fois ce ou ces broyages achevés, on peut alors mettre en oeuvre la seconde étape du procédé, laquelle consiste à lixivier la poudre obtenue pour dissoudre partiellement ou totalement le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables.

Selon une variante possible de réalisation, le ou les composés ou éléments 30 chimiques servant de support sont ajoutés seulement lors de la seconde étape de lixiviation, cet ajout étant effectué à la solution de lixiviation, et la solution de lixiviation est soumise à une agitation mécanique, magnétique et/ou ultrasonique.

Dans tous les cas, les composés ou éléments chimiques lixiviables ou non qui sont utilisés comme produits de départ, peuvent être broyés au préalables avant d'être utilisés.

Tel que précédemment indiqué, le catalyseur supporté obtenu peut être un 5 nanocomposite, une solution solide, un intermétallique ou une combinaison de ceux-ci. Ce catalyseur peut être fait de plusieurs éléments (e.g. un nanocomposite comportant $\text{MoO}_3+\text{WO}_3+\text{PtRu}+\text{RuO}_2+\text{Pd}$).

Dans le cadre de la présente invention, il a été découvert que lorsque l'on utilise le procédé selon l'invention, on obtient un catalyseur supporté dont la taille des 10 cristallites est beaucoup plus faible que celles obtenues par les procédés connus mentionnés dans le préambule de la présente description. De plus, on obtient une excellente dispersion de l'espèce catalytique sur le support choisi, ce qui permet de réduire la quantité requise d'espèces catalytiques habituellement dispendieuses par la fabrication d'un catalyseur d'efficacité donnée.

15

Exemple comparatif 1: synthèse de PtRu non supporté par lixiviation

Le procédé qui a été utilisé dans cet exemple est celui décrit de façon large dans la demande internationale WO98/32885 au nom de la Demanderesse.

Dans un creuset en WC, avec 2, 3 ou 4 billes en WC, sous argon, on a placé le 20 Pt(-200 mesh, 99.98%), le Ru(-325 mesh, 99.95%) et un agent de dispersion lixiviable dans un rapport atomique de 1:1:8, respectivement. Deux agents de dispersion lixiviable distincts ont été utilisés séparément, soit:

- MgH_2 (la poudre résultante sera ci-après dénotée $\text{PtRu}(\text{MgH}_2)_8\text{BM40h}$)
- MgO (la poudre résultante sera ci-après dénotée $\text{PtRu}(\text{MgO})_8\text{BM40h}$)

25 La quantité de poudre totale à broyer était d'environ 7-8g et le nombre des billes ajoutées a été choisi pour obtenir un poids d'environ 40g, et ce pour un rapport billes/poudre de 5 en poids. Le broyage a duré 40 heures, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'aucun changement ne soit observé dans la structure cristalline. L'étape de lixiviation a ensuite été entreprise avec la poudre broyée. Celle-ci a été placée dans 300 mL de solution HCl 30 1M sous agitation magnétique durant 8 heures ou plus. La solution résultante a ensuite été filtrée dans un papier filtre et entonnoir par gravitation, rincer à l'eau distillée, puis sécher à l'étuve sous air durant 8 heures environ jusqu'à évaporation de l'eau.

Exemple comparatif 2: synthèse de PtRu supporté sur le noir de carbone, sans lixiviation

Le procédé qui a été utilisé dans cet exemple est décrit dans l'article de R. Schulz et al., "A novel method to produce nanocrystalline metastable supported catalysts", *Catalysis Letters*, Vol. 35 (1995) 89. Cet article décrit plus précisément un procédé dans 5 lequel une solution supersaturée de NiRu est préparée par broyage mécanique intense et la poudre obtenue est ensuite broyée avec de l'alumine, ce qui disperse le NiRu sur l'alumine.

Le procédé en question a donc été utilisé dans le cas présent pour produire un électrocatalyseur à base de PtRu. Un alliage de PtRu a été produit par un premier 10 broyage mécanique intense. Cet alliage a alors été soumis à un second broyage en présence de noir de carbone. La concentration de PtRu par rapport au carbone était de 20% en poids.

Plus précisément, dans un creuset en WC, avec 2, 3 ou 4 billes en WC, sous argon, on a placé le Pt(-200 mesh, 99.98%) et le Ru (-325 mesh, 99.95%) pour obtenir 15 un rapport atomique de 1:1. La quantité de poudre totale à broyer était d'environ 7-8g et le poids des billes était d'environ 40g, et ce pour un rapport billes/poudres de 5 en poids. Le nombre de billes a été ajusté pour totaliser 40g. Le broyage a duré 40 heures. On a pris ensuite 200 mg de cette poudre (PtRuBM40h) et on l'a placé dans un creuset de WC avec 800 mg de noir de carbone XC-72R. Les deux billes de WC utilisées pour 20 ce broyage pesaient 15g au total. Un broyage de 20 heures a été effectué sous Ar.

La poudre résultante sera ci-après dénotée 20% PtRu BM40h/XC-72R.

Exemple 3 selon l'invention: synthèse de PtRu supporté sur le noir de carbone avec lixiviation

25 On a préparé du PtRu(MgO)₈ BM40h en opérant tel que décrit dans l'exemple comparatif 1 si ce n'est qu'on n'a pas lixivié immédiatement le produit obtenu.

Dans un creuset en WC, avec 2, 3 ou 4 billes en WC, sous argon, on a placé le PtRu(MgO)₈ BM40h obtenu et du noir de carbone (XC-72R), dans un rapport totalisant 20% en poids de PtRu sur carbone. Le produit résultant après broyage sera dénoté 30 PtRu(MgO)₈ BM-40h/XC-72R.

La quantité de poudre totale à broyer était d'environ 1,4g et le nombre de billes ajoutées a été choisi pour totaliser un poids d'environ 15g, et ce pour un rapport

billles/poudres de 10 en poids. Le broyage a été de 20 heures. Une fois broyée, la poudre a été placée dans 300mL de solution HCl 1M sous agitation magnétique durant 8 heures. La solution résultante a ensuite été filtrée dans un papier filtre et entonnoir par gravitation, rincer à l'eau distillée, puis sécher à l'étuve sous air durant 8 heures environ

5 jusqu'à évaporation de l'eau.

Exemple 4 selon l'invention: synthèse de PtRu dispersé sur le noir de carbone avec lixiviation

On a préparé du PtRu(MgO)₈BM40h en opérant tel que décrit dans l'exemple 10 comparatif 1, si ce n'est qu'à l'étape de lixiviation, du noir de carbone est ajouté à la solution de HCl 1M. Le PtRu(MgO)₈ BM40h a été ajouté à la solution dans un rapport totalisant environ 20% en poids de PtRu sur carbone. Le produit obtenu selon cette synthèse sera ci-après dénotée PtRu(MgO)₈BM40h+XC-72R.

15 Exemple 5 selon l'invention: synthèse de PtRu dispersé sur WO₃ avec lixiviation

On a préparé du PtRu(MgH₂)₈BM40h en opérant tel que décrit dans l'exemple 1 si ce n'est que l'on n'a pas lixivié immédiatement le produit obtenu. Dans un creuset en WC, avec 2, 3 ou 4 billes en WC, sous argon, on a placé le PtRu(MgH₂)₈BM40h et le WO₃, dans un rapport atomique de 1:1. Le résultat après broyage a été dénoté 20 PtRu(MgH₂)₈BM40h/WO₃.

La quantité de poudre totale à broyer était d'environ 7g et le nombre de billes ajoutées a été choisi pour totaliser un poids d'environ 40g, et ce pour un rapport billes/poudres de près de 6 en poids. Le broyage a été de 20 heures. Une fois broyée, la poudre a été placée dans 300 mL de solution HCl 1M sous agitation magnétique durant 25 plus de 8 heures. La solution résultant a ensuite été filtrée dans un papier filtre et entonnoir par gravitation, rincer à l'eau distillée, puis sécher à l'étuve sous air durant 8 heures environ jusqu'à évaporation de l'eau.

Analyse comparative des produits exemplifiés

30 L'avantage du procédé selon l'invention combinant un broyage mécanique à une lixiviation ressort clairement des données reportées dans le tableau suivant. Ces données incluent les résultats de mesures des surfaces spécifiques (BET) effectuées avec un

appareil Autosorb-1® de Quantachrome Corporation. Elles incluent aussi les résultats des mesures de la taille de cristallite obtenues par diffraction de rayons X (diffractomètre Siemens D-500, CuK α) en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (R.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, 1956, Reading, 5 Massachusetts, USA).

TABLEAU

	Échantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre cristallite (nm)
5	Produits commerciaux		
	Ptblack(Alfa Aesar,Johnson-Matthey)	44.3	Pt:5.0
	PtRu black(Alfa Aesar, Johnson-Matthey)	63.2	Pt:6.3
	PtRuOx(E-Tek ®)	145	Pt:3.6
10	Pt/XC-72 20wt%(E-Tek ®)	156.52	Pt:2.7
	PtRu/XC-72 20wt%(E-Tek ®)	148.70	Pt:1.7
	Échantillon sans traitement spécial		
	Ru non broyé		Ru:71.2
	Ru BM40h		Ru:10.2
15	Pt non broyé		Pt:70.1
	Pt BM40h	0.25	Pt:13.4
	PtRuBM40h	0.45	Pt:10.5
	Catalyseurs non supportés (art antérieur, exemple 1)		
20	PtRu(MgO) ₈ BM40h+lix. PtRu(MgH ₂) ₈ BM40h + lix.	23.90 43.98	Pt:8.8 Ru:18.6 Pt:17.1 Ru:32.1
	Catalyseurs supportés (art antérieur, exemple 2)		
25	PtRuBM40h/XC-72 (20%pds PtRu/C)+BM20h		Pt:7.9
	Catalyseurs dispersés, supportés et lixiviés selon l'invention		
	PtRu(MgO) ₈ BM40h/XC-72(20%pdsPtRu/C)+BM20h+lix.	92.77	Pt:5.4 Ru:12.6
30	PtRu(MgH ₂) ₈ BM40H/WO ₃ (1:1at)+BM20h+lix.	46.94	Pt:4.3 Ru:27.2

Dans ce tableau, des mesures effectuées sur des produits commerciaux sont données en guise de référence. On notera pour ces produits que le diamètre des cristallites est inférieur à 10 nm et que les surfaces spécifiques sont toutes supérieures à 30 m²/g.

5 Les poudres de Ru et de Pt prises telles quelles, i.e. non broyées, montrent des tailles de cristallites de l'ordre de 70 nm. Un broyage mécanique de 40 heures sous argon leur donne une taille de 10.2 et de 13.4 nm, pour le Ru et le Pt, respectivement. Cependant, la surface spécifique du Pt broyé est faible: 0.25 m²/g. Si on broie Pt et Ru (1:1 at) ensemble durant 40 heures sous Ar, la taille de cristallites est de 10.5 nm et la

10 surface spécifique double presque par rapport au Pt broyé: (0.45 m²/g) mais demeure toujours très basse. De ces expériences, on peut déduire le point suivant. Il ne faut pas considérer la taille des cristallites comme proportionnelle à la surface spécifique. Bien qu'une taille de cristallites de l'ordre de quelques nanomètres soit une condition essentielle à l'obtention de particules de dimension similaire, il y a un phénomène de

15 soudage à froid qui s'opère entre les cristallites durant le broyage mécanique, ce qui fait augmenter la taille des particules.

En utilisant le procédé de préparation décrit dans l'exemple 1 qui est illustratif de l'art antérieur, on réussit à augmenter la surface spécifique à des niveaux supérieurs à 20 m²/g. Par exemple, pour PtRu(MgO)₈BM40h+lix. et pour

20 PtRu(MgH₂)₈BM40h+lix., on obtient des surfaces spécifiques de 23.90 et 43.98 m²/g, respectivement.

Il est à noter qu'on ne trouve pas seulement des cristallites de Pt, mais aussi de Ru. Ce qui indique l'existence d'un nanocomposite.

On remarque aussi que la taille de cristallites de PtRuBM40h passe de 10.5 nm

25 à 8.8 nm si l'on suit la procédure de l'art antérieur, exemple 1. Il est également intéressant d'observer que la taille des cristallites de PtRuBM40h passe de 10.5 nm à 7.9 nm si celui-ci est dispersé par broyage mécanique de 20 heures avec noir de carbone, PtRuBM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C) + BM20h (art antérieur, exemple 2). Et cette taille de cristallites passe ensuite à 5.4 nm si l'on suit la procédure de la présente

30 invention, soit PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C)+BM20h+lix. Or, la diminution de la taille de cristallite est essentielle pour arriver à diminuer la quantité de matériau catalytique nécessaire à la fabrication d'électrodes. On observe donc que le

procédé de la présente invention permet de diminuer la taille des cristallites davantage que toutes les méthodes précédentes de l'art antérieur, que ce soit le procédé décrit dans l'exemple 1, où la taille de cristallite passe de 10.5 nm à 8.8 nm avec PtRu(MgO)₈BM40h+lix., ou celui décrit dans l'exemple 2, où la taille de cristallite passe 5 de 10.5 nm à 7.9 nm avec PtRuBM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C)+BM20h. Il y a donc un effet de synergie lorsqu'on utilise les deux procédés.

La surface spécifique du catalyseur dispersé PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C)+BM20h+lix. selon l'invention est de 92.77 m²/g alors que celle du catalyseur commercial PtRu/XC-72 20wt% (E-Tek®) est de 148.70 m²/g. Cette 10 différence de 50% est probablement attribuable à une diminution de surface du noir de carbone (XC-72R) lors du broyage mécanique, probablement due à une fermeture de certains pores dans le noir de carbone.

Les figs 1a, 1b et 2 montrent bien l'élargissement des pics de Pt lorsque le traitement de dispersion avec l'agent non lixiviable est appliqué. À la fig. 1a, bien que 15 le signal du PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72(20% pds PtRu/C)+BM20h+lix. selon l'invention soit plus faible, on remarque que la largeur à mi-hauteur des pics de Pt est plus grande que pour celle de PtRu(MgO)₈BM40h+lix, ce qui indique une taille de cristallite plus petite. Le même phénomène est observé à la fig. 1b où le catalyseur supporté PtRuBM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C)+MB20h voit l'élargissement de son pic 20 principal de Pt inférieur à celui du catalyseur supporté obtenu selon le procédé de l'invention, PtRu(MgO)₈BM40h/WO₃BM40h/XC-72 (20% pds PtRu/C)+BM20h+lix. Et un élargissement du pic de Pt est aussi observé en passant de PtRu(MgH₂)₈BM40h+lix à PtRu(MgH₂)₈BM40h/WO₃(1:lat)+BM20h+lix.(voir figure 2). On remarque dans ce dernier spectre la présence d'une multitude d'autres pics; ceux- 25 ci sont associés à H₂WO₄.H₂O, WO₃.H₂O et H_{0.12}WO₃.2H₂O.

Assemblage d'électrodes pour tests en pile à combustible

Des tests ont été effectués sur les catalyseurs supportés selon l'invention.. Plus précisément, des tests en pile à combustible ont été effectués dans une cellule de 5 cm², 30 provenant de la compagnie GlobeTech. On a inséré dans cette cellule un Assemblage Membrane-Électrodes (AME) préparé comme suit.

Une membrane polymérique de marque Nafion®, modèle 117, a été obtenue de la compagnie DuPont. Elle a été taillée pour mesurer 25 cm². Elle a été nettoyée en suivant le traitement suivant.

- i) bouillir 1 heure dans H₂O₂ à 3% vol. (dilution avec eau déionisée, >10MΩcm)
- 5 ii) rincer à l'eau déionisée
- iii) bouillir 1 heure dans H₂SO₄ à 0.1M
- iv) rincer à l'eau déionisée
- v) bouillir 1 heure dans eau déionisée

La cathode provenait de la compagnie E-Tek® et était faite d'un tissu imprégné de noir de carbone et de très fines particules de Teflon®. Sur l'une des surfaces a été déposé un électrocatalyseur commercial composé de fines particules de Pt adsorbées sur du noir de carbone. La marque de commerce de ce catalyseur est "catalyzed Elat®" et il présente une charge en Pt de 0.35-0.40 mg/cm². Une couche de Nafion® sous forme soluble a été déposée sur la surface de la cathode et séchée pour donner un poids de 0.6 mg Nafion/cm².

L'anode a été préparée en fabriquant une encre contenant le catalyseur. Cette encre a été déposée sur la surface d'un autre tissu de carbone imprégné de Teflon® sans catalyseur, "uncatalyzed Elat®", pour donner une charge de 4 mg/cm² de catalyseur.

À titre d'essai comparatif, une encre a été préparée en agitant ultrasoniquement dans une bouteille fermée durant 40 à 50 minutes, 40 mg de catalyseur, 150 µL de Nafion® en solution (Aldrich, 5% en poids), 100 µL d'eau déionisée, 300 µL de méthanol grade électronique et 60 µL de glycérine. 305 µL de cette solution a été pipettée et déposée sur la surface du tissu de carbone. Cette électrode a ensuite été séchée sous vide durant 2 heures à environ 100°C.

25 Dans le cas des catalyseurs dispersés avec noir de carbone, la charge était de 0.4 mg/cm². L'encre a été préparé en agitant ultrasoniquement dans une bouteille fermée durant 40 à 50 minutes, 17.5 mg de catalyseur, 370 µL de Nafion® en solution, 200 µL de méthanol grade électronique et 60 µL de glycérine. 315 µL de cette solution est pipettée et déposée sur la surface du tissu de carbone. Cette électrode a ensuite été 30 séchée sous vide durant 2 heures à environ 100°C.

On a pressé ensuite la membrane entre l'anode et la cathode à l'aide d'une presse à chaud à 140°C, durant 40 secondes à une pression de 2500 livres.

Les conditions opératoires de la pile ont été les suivantes:

- $T_{cellule} = 80^\circ\text{C}$
- $T_{H_2O} = 110^\circ\text{C}$ (hydrogène et oxygène)
- débit = 0.2 SLM (hydrogène et oxygène)
- 5 - $P_{oxygène} = 60 \text{ psig}$
- $P_{hydrogène} = 30 \text{ psig}$

Les tests ont été effectués avec hydrogène pur et oxygène pur. Après les tests sous hydrogène pur, un gaz d'hydrogène contenant 100 ppm CO a été utilisé pour vérifier la tolérance au CO. Ce gaz a été passé dans la pile en circuit ouvert durant 30 10 minutes avant les premières mesures.

Analyse des résultats obtenus dans des piles à combustible

La fig. 3 montre les courbes de polarisation sous H_2 pur de PtRu(MgH_2)₈BM40h/WO₃ (1:1 at)+BM20h+lix. (exemple 5) comparé à 15 PtRu(MgH_2)₈BM40h+lix. (art antérieur - exemple 1) et à PtRuBlack (Johnson-Matthey). Ce dernier est légèrement supérieur en activité aux deux autres. Cependant, puisque la charge de catalyseur est la même pour toutes les anodes testées, il y a 22% moins de PtRu en poids dans le PtRu(MgH_2)₈BM40h/WO₃ (1:1 at)+MB20h+lix. selon l'invention que pour les autres catalyseurs. On réussit donc avec l'invention à réduire la quantité de 20 métal noble tout en conservant approximativement la même activité catalytique.

La fig. 4 montre les courbes de polarisation obtenues sous H_2 +100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs. Tous sont affectés par la présence du CO, mais ils démontrent à peu près tous les mêmes performances. Ici encore, il y a moins de PtRu en poids dans le PtRu(MgH_2)₈BM40h/WO₃ (1:1 at)+BM20h+lix. selon l'invention que dans les autres 25 catalyseurs.

La fig. 5 montre les courbes de polarisation obtenues sous H_2 pur pour 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix. comparé à PtRu(MgO)₈BM40h+lix., à 20% PtRuBM40h/XC-72R (art antérieur, exemple 2) et à 20% PtRu/XC-72 (E-Tek®). On y remarque des activités catalytiques relativement comparables pour tous les catalyseurs, 30 surtout au potentiel supérieur à 0.5V. Ici encore, le 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix. utilise moins de PtRu que le PtRu(MgO)₈BM40h+lix. pour des performances semblables.

La fig. 6 montre les courbes de polarisation obtenues sous H_2+100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs. À 0.5V, le catalyseur commercial 20% PtRu/XC-72 (E-Tek®) est légèrement moins affecté que les deux autres bien que ces derniers ne soient pas très loin. Et ici encore, l'argument d'économie de PtRu dans le 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-5 72R+lix. selon l'invention par rapport au PtRu(MgO)₈BM40h+lix. (art antérieur - exemple 1) demeure valable. Par ailleurs, le catalyseur 20% PtRuBM40h/XC-72R (art antérieur - exemple 2) montre des performances nettement inférieures à celles offertes par les autres. Ce qui démontre, à concentration égale de PtRu, l'avantage du nouveau procédé de fabrication par rapport à celle de l'art antérieur - exemple 2.

10 La fig. 7 montre les courbes de polarisation obtenues sous H_2 pur pour le 20% PtRu(MgO)₈BM40h+XC-72R+lix. selon l'invention comparé à PtRu(MgO)₈BM40h+lix. et à 20% PtRu/XC-72 (E-Tek®). Les activités catalytiques étant relativement comparables pour ces catalyseurs, on en déduit que le procédé selon l'invention où les composés non lixiviables sont ajoutés à l'étape de la lixiviation donnent des produits 15 comparables aux autres (fig. 5 vs fig. 7).

La fig. 8 montre les courbes de polarisation obtenues sous H_2+100 ppm CO pour les mêmes catalyseurs. Cette fois, à 0.5 V, le 20% PtRu(MgO)₈BM40h+XC-72R+lix. selon l'invention montre des résultats moins satisfaisants qu'à la fig. 6. Néanmoins, les performances démontrent tout de même que le procédé de préparation demeure valable.

20

Analyse de résultats obtenus par microscopie électronique à balayage

Les produits préparés dans les exemples, ont été analysés avec un microscope électronique à balayage Hitachi® S-4700.

La fig. 9 montre la surface d'un échantillon de l'art antérieur, 25 PtRu(MgO)₈BM40h+lix. (exemple 1), à un grossissement de 30,000 fois, en mode d'électrons secondaires. La surface est très poreuse et la dimension de ces pores est nettement inférieure à 1 μ m. La fig. 10 est la même, mais prise en mode d'électrons retrodiffusés. L'uniformité de l'intensité indique une composition chimique homogène.

La fig. 11 montre la surface du même échantillon, PtRu(MgO)₈BM40h+lix., à 30 un grossissement de 100,000 fois, en mode d'électrons secondaires. On observe une grande quantité de pores d'environ 10 nm et moins. Donc, cette structure est comme une éponge avec de pores nanométriques.

La fig. 12 montre la surface de l'échantillon du 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix. selon l'invention (exemple 3) à un grossissement de 30,000 fois, en mode d'électrons secondaires. La présence du noir de carbone (le XC-72R) change drastiquement la morphologie. En effet, contrairement à la fig. 9, où seulement le

5 nanocomposite de Pt-Ru est présent, on ne voit pratiquement que les formes arrondies du noir de carbone. Lorsqu'on regarde la même image, mais en mode d'électrons rétrodiffusés (fig. 13), on y voit apparaître les particules de Pt et de Ru, beaucoup plus massives que le carbone. Les tailles de particules vont du micromètre à beaucoup plus petit. Elles sont dispersées sur le noir de carbone.

10 La fig. 14 montre un agrandissement de 100,000 fois de la surface du même échantillon, 20% PtRu(MgO)₈BM40h/XC-72R+lix., en mode d'électrons secondaires. Les formes arrondies du noir de carbone y sont toujours observées. En mode d'électrons rétrodiffusés, (fig. 15), on observe facilement des particules de Pt et Ru de l'ordre de 10 nm et moins dispersés sur le noir de carbone. Ainsi, on voit que ces particules sont de

15 la taille des cristallites, c'est-à-dire de l'ordre d'environ 5 nm, comme mesuré en XRD. Ce qui signifie que le procédé de fabrication selon l'invention parvient à séparer les cristallites pratiquement une à une.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un catalyseur supporté de structure nanocristalline et de grande surface spécifique dans lequel:
 - 5 - dans une premier étape, on prépare un matériau nanocristallin constitué d'un composite ou alliage métastable d'au moins deux composés ou éléments chimiques distincts contenant au moins une espèce catalytique, le matériau ainsi préparé ayant une structure nanocristalline avec des cristaux de taille inférieure à 100 nm; et
 - dans une seconde étape, on soumet ledit matériau nanocristallin à une lixiviation au moyen d'une solution dite de lixiviation de façon à éliminer partiellement ou totalement au moins un desdits composés ou éléments du matériau, autre que la ou les espèces catalytiques;
- 10 caractérisé en ce que au moins un composé ou élément chimique non lixiviable servant de support à l'espèce catalytique est ajouté au matériau à la première étape ou à la solution de lixiviation à la seconde étape.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports ont une grande surface spécifique et une bonne conduction électronique.
- 20
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports sont choisis dans le groupe constitué par le noir de carbone, le graphite, les zéolites dopées, les polyacrylonitriles pyrolysés, les carbures et les oxydes.
- 25
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports ont une grande surface spécifique et une bonne conduction ionique.
- 30
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports ont été choisis dans le groupe constitué par les polymères ionomériques conducteurs et les céramiques conductrices d'ions.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports se trouvent sous la forme de poudre, de grille, de lamelle, de film ou de plaque.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le ou les espèces catalytiques utilisées contiennent au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir, Os, Au, Rh, Ag, Ru et Ni.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en
10 ce que:

- le ou les composés ou éléments chimiques lixivierés dans la seconde étape incluent au moins un élément non métallique choisi dans le groupe constitué par H, C, N, O, F, Cl, P et S; et
- la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par décomposition
15 thermique ou par réaction avec une autre phase.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que:

- le ou les composés ou éléments chimiques lixivierés dans la seconde étape
20 sont choisis dans le groupe constitués par, d'une part, Mg, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, et Zn et, d'autre part, les éléments non métalliques H, C, N, O, F, Cl, P et S; et
- la lixiviation de ce ou ces éléments est effectuée par décomposition
thermique ou par réaction avec une autre phase.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables présentent une concentration molaire supérieure ou égale à 2% et inférieure ou égale à 95% par rapport au total de tous les composés ou éléments chimiques utilisés.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que dans la première étape, le matériau nanocristallin est préparé sous forme de poudre par un mélange de tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ, suivis d'un seul broyage mécanique intense.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que dans la première étape:

- on mélange tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ sauf le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un premier mélange et on procède à un premier broyage mécanique intense de ce premier mélange; et
- on ajoute le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un second mélange et on procède à un deuxième broyage mécanique intense de ce second mélange.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que dans la première étape:

- on mélange tous les composés ou éléments chimiques utilisés comme produits de départ sauf le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports et le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables pour obtenir un premier mélange et on procède à un premier broyage mécanique intense de ce premier mélange; et
- on ajoute au premier mélange broyé le ou les composés ou éléments chimiques lixiviables pour obtenir un deuxième mélange et on procède à un second broyage mécanique intense de ce second mélange; et
- on ajoute au second mélange broyé le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports pour obtenir un troisième mélange et on procède à un troisième broyage mécanique intense de ce troisième mélange.

25 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que:

- le ou les composés ou éléments chimiques servant de supports sont ajoutés seulement lors de la seconde étape de lixiviation, cet ajout étant effectué à la solution de lixiviation; et
- la solution de lixiviation est soumise à une agitation mécanique, magnétique et/ou ultrasonique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le ou les composés ou éléments chimiques servant de support sont utilisés en quantité telle à présenter une concentration molaire supérieure à 50% dans le catalyseur supporté une fois fabriqué.

5

16. Un catalyseur supporté de structure nanocristalline, caractérisé en ce que:

- il possède une surface spécifique supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$; et
- il est préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications

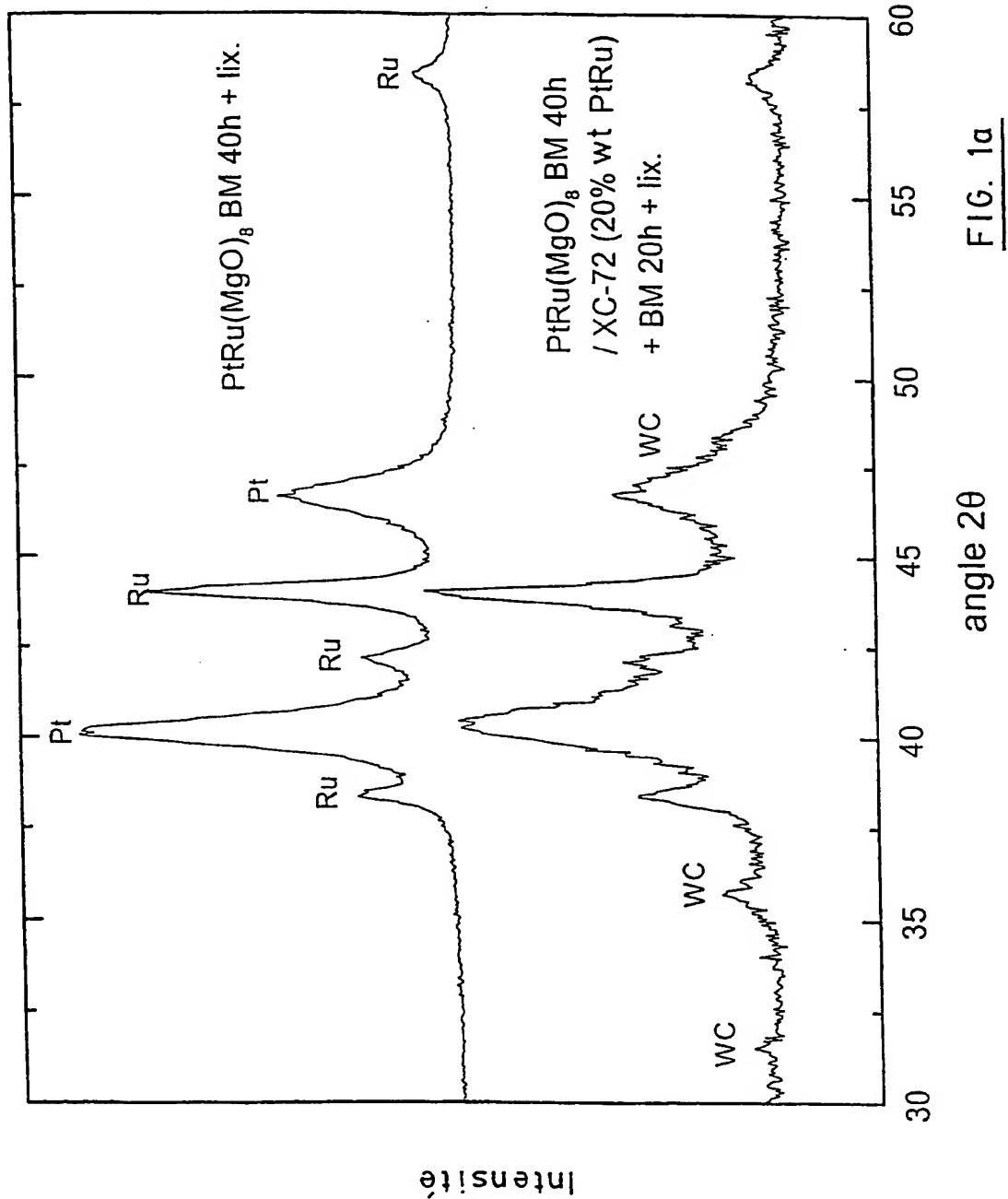
1 à 15.

10

17. Usage d'un catalyseur supporté tel que défini dans la revendication 16, comme électrocatalyseur dans une pile à combustible.

18. Usage d'un catalyseur supporté tel que défini dans la revendication 16,
15 comme électrocatalyseur dans un électrolyseur.

20



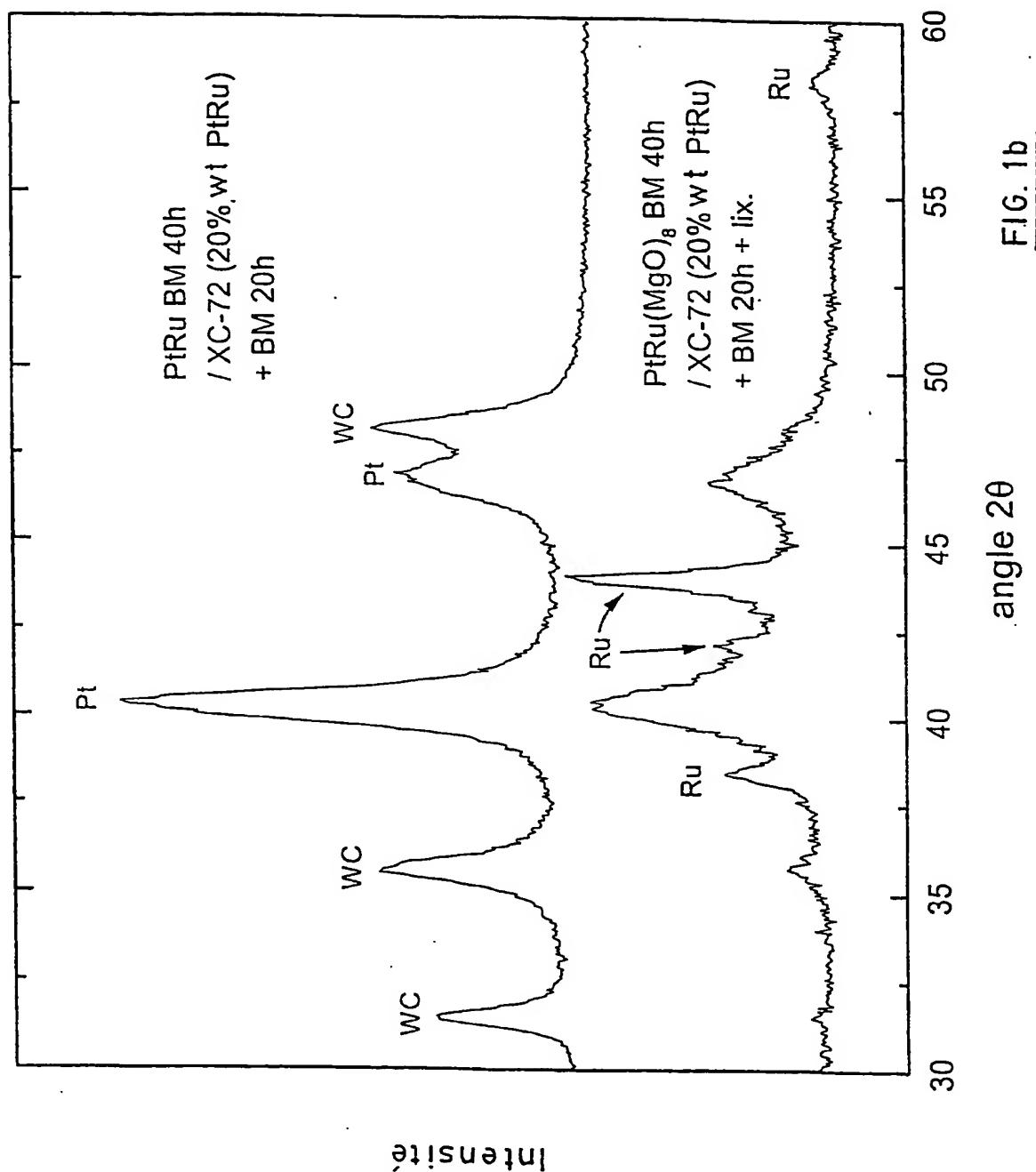
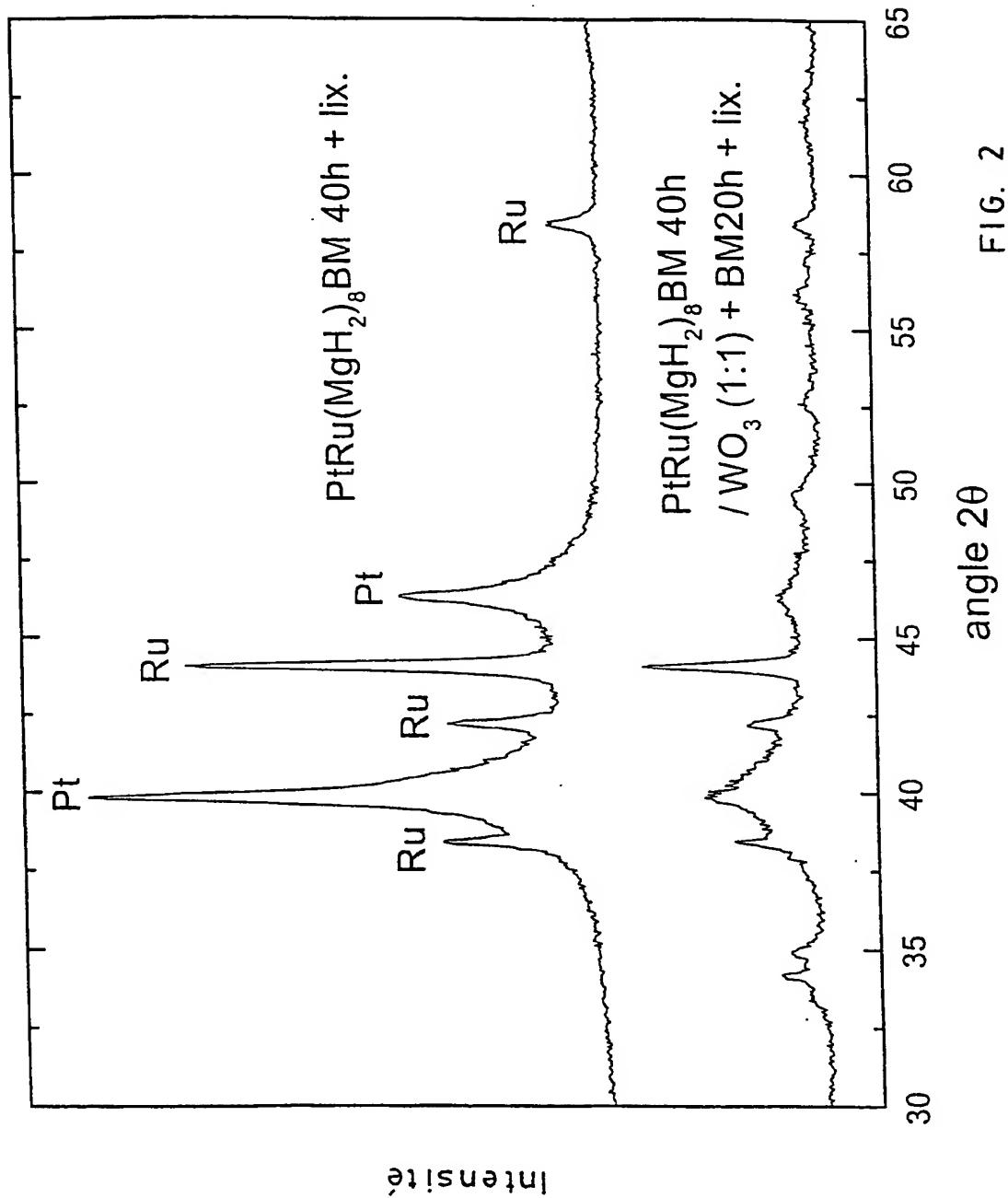
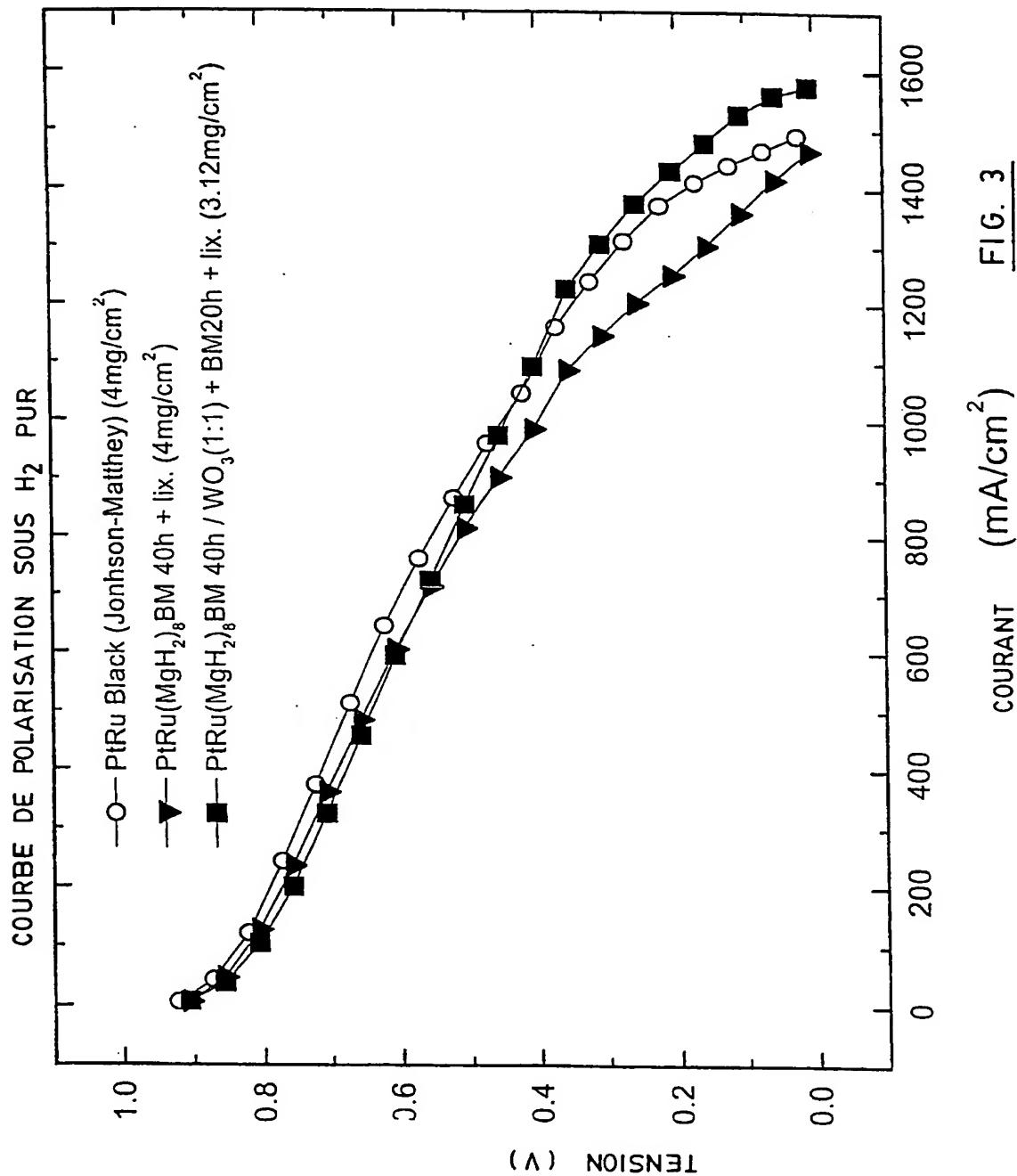
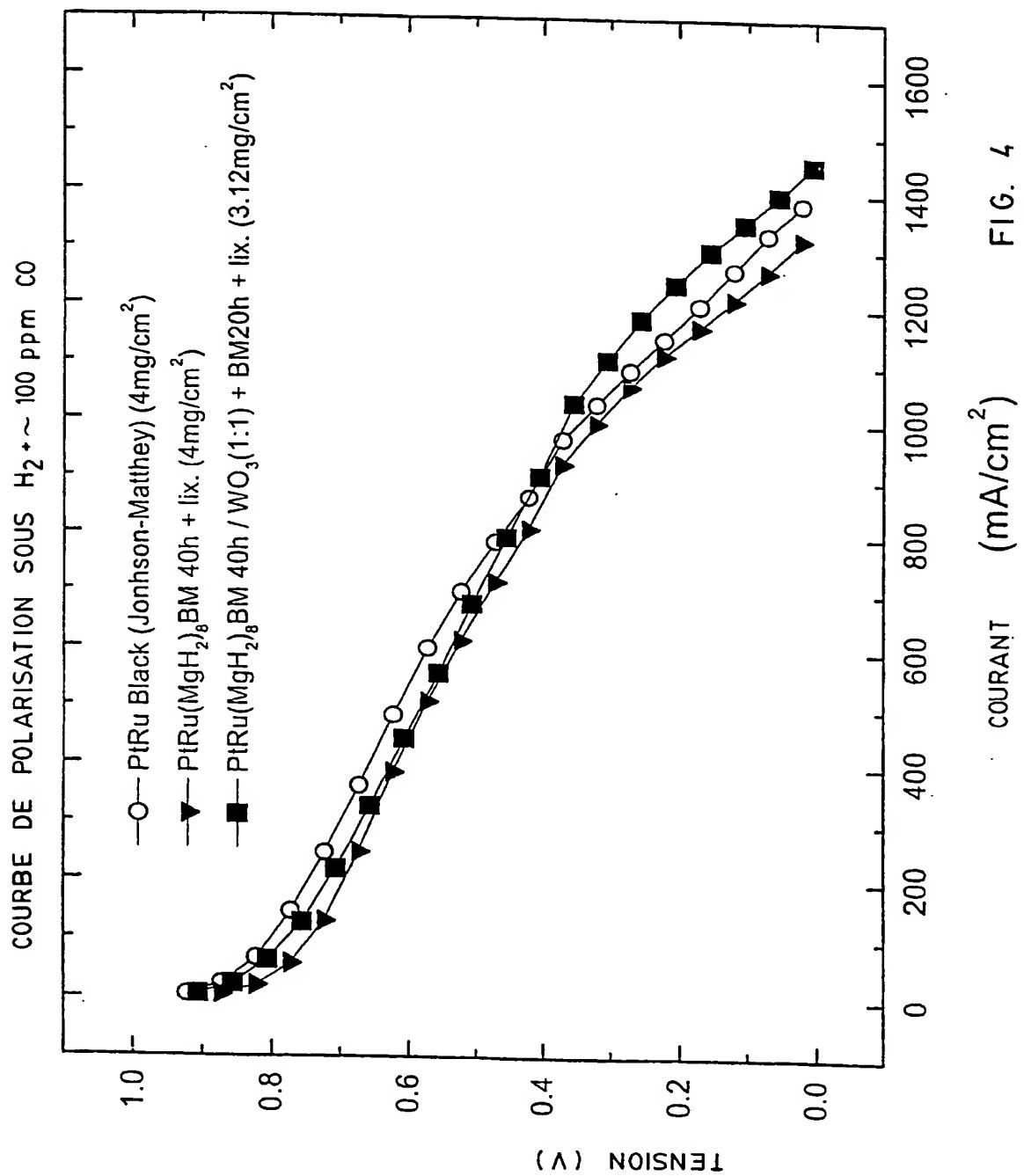


FIG. 1b

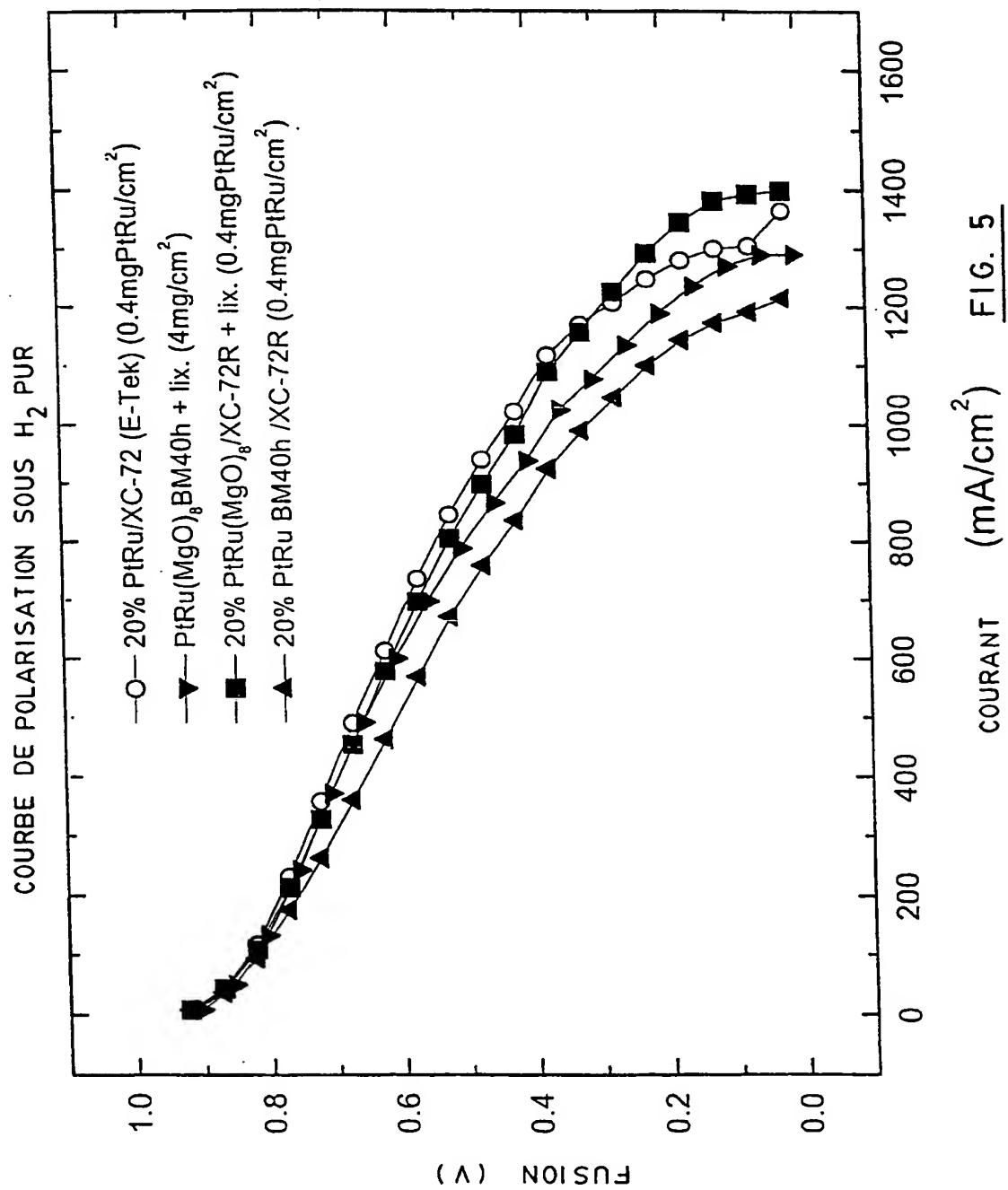




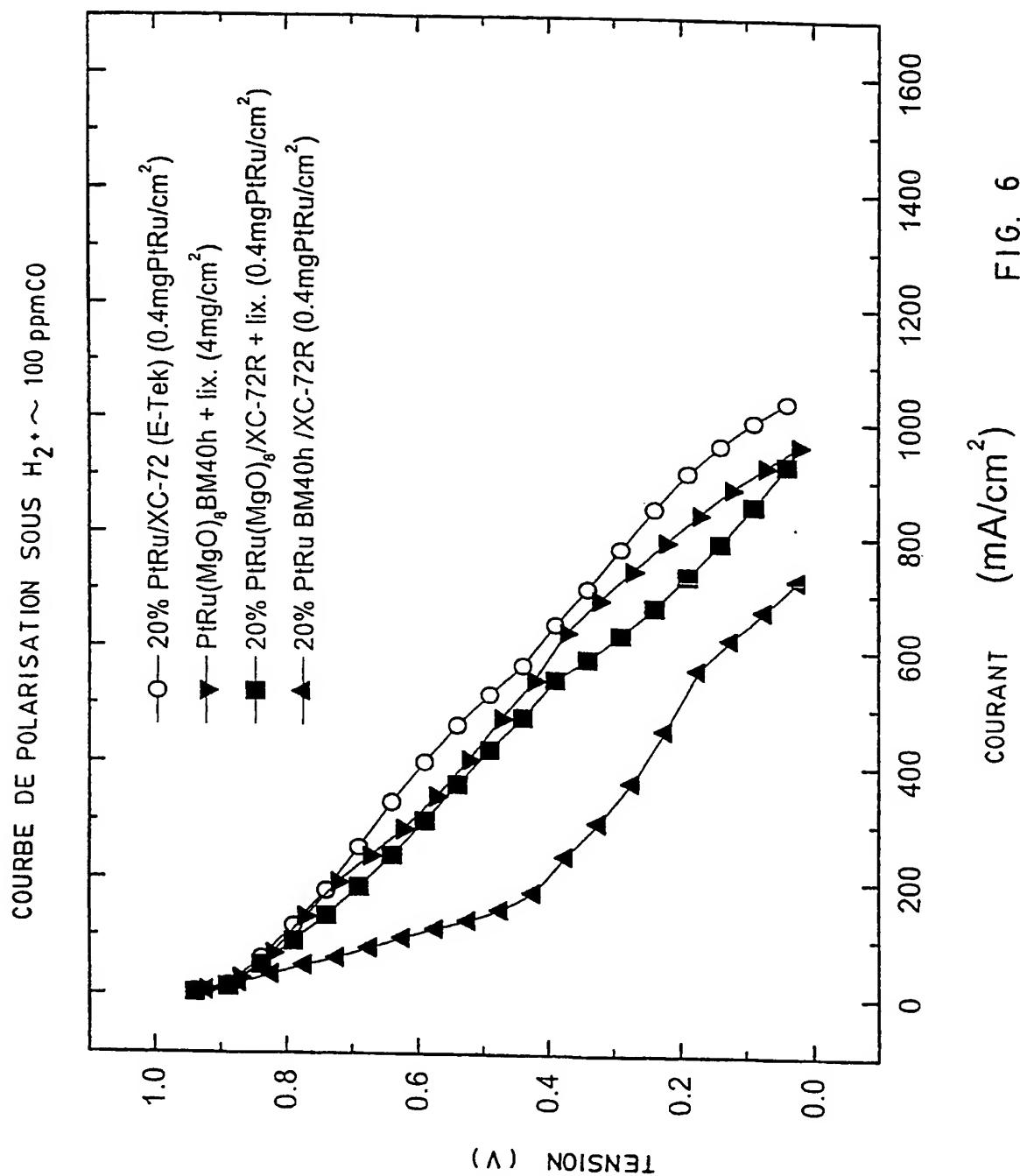
5 / 16



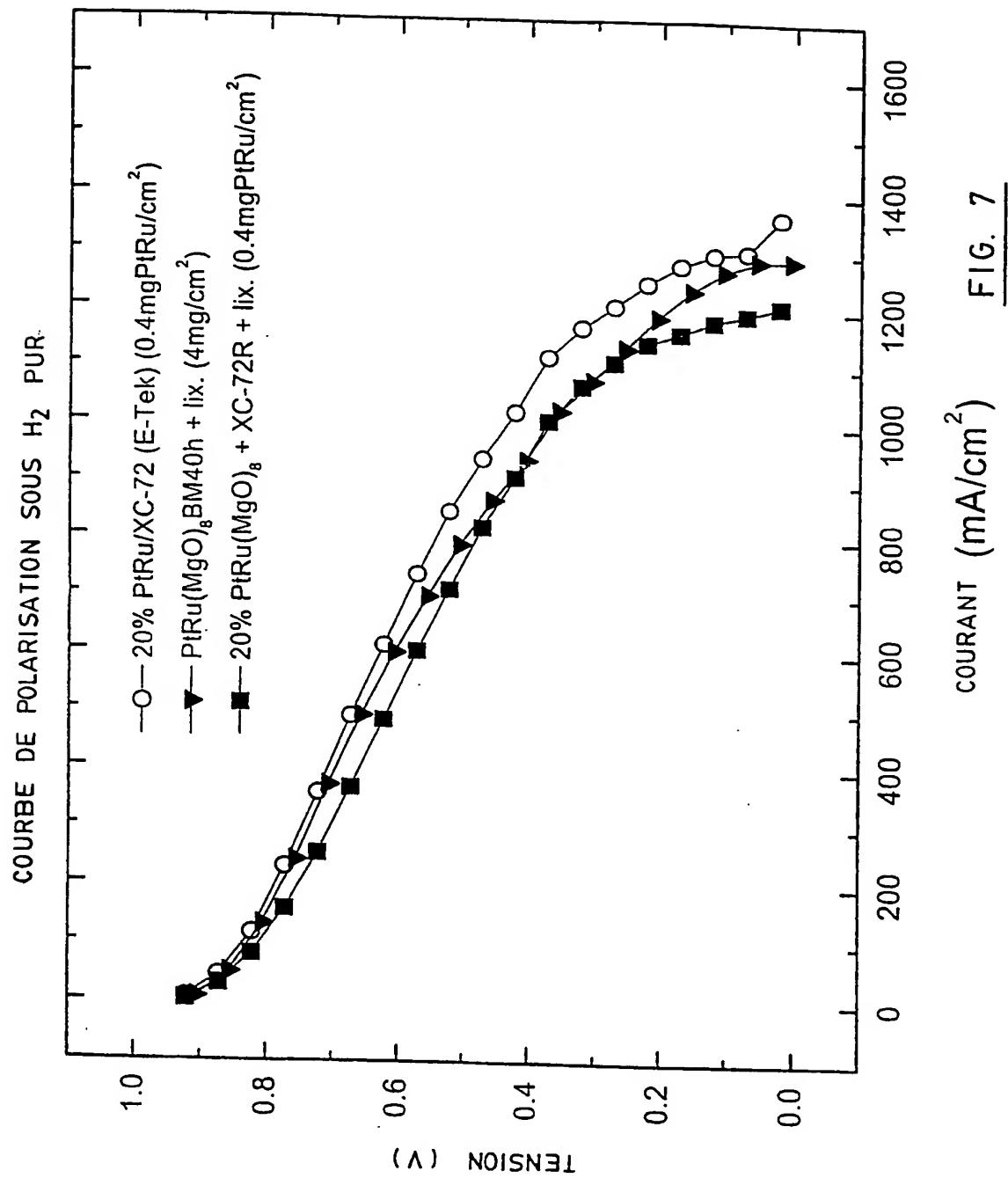
6 / 16



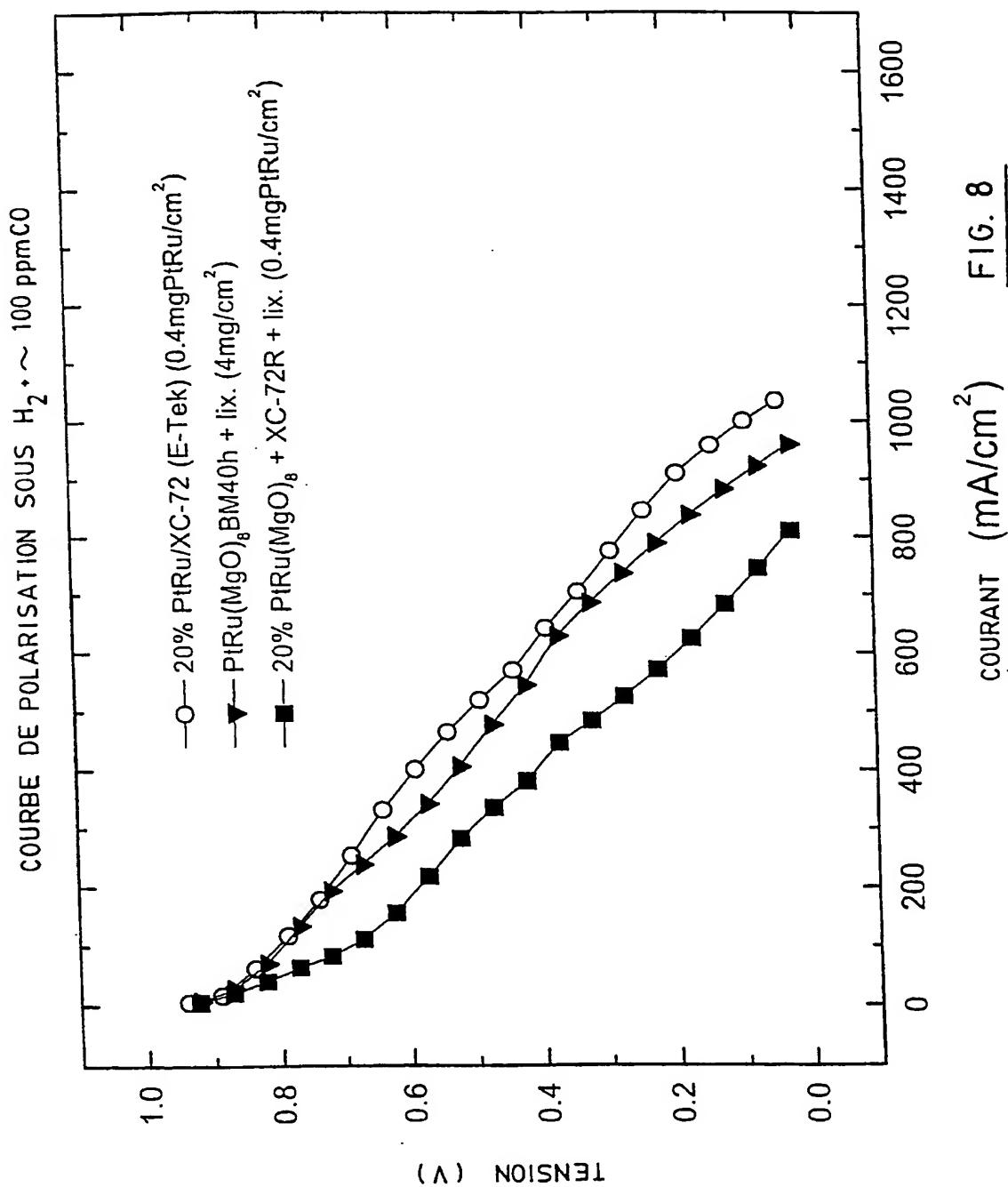
7 / 16



8 / 16



9 / 16



10 / 16

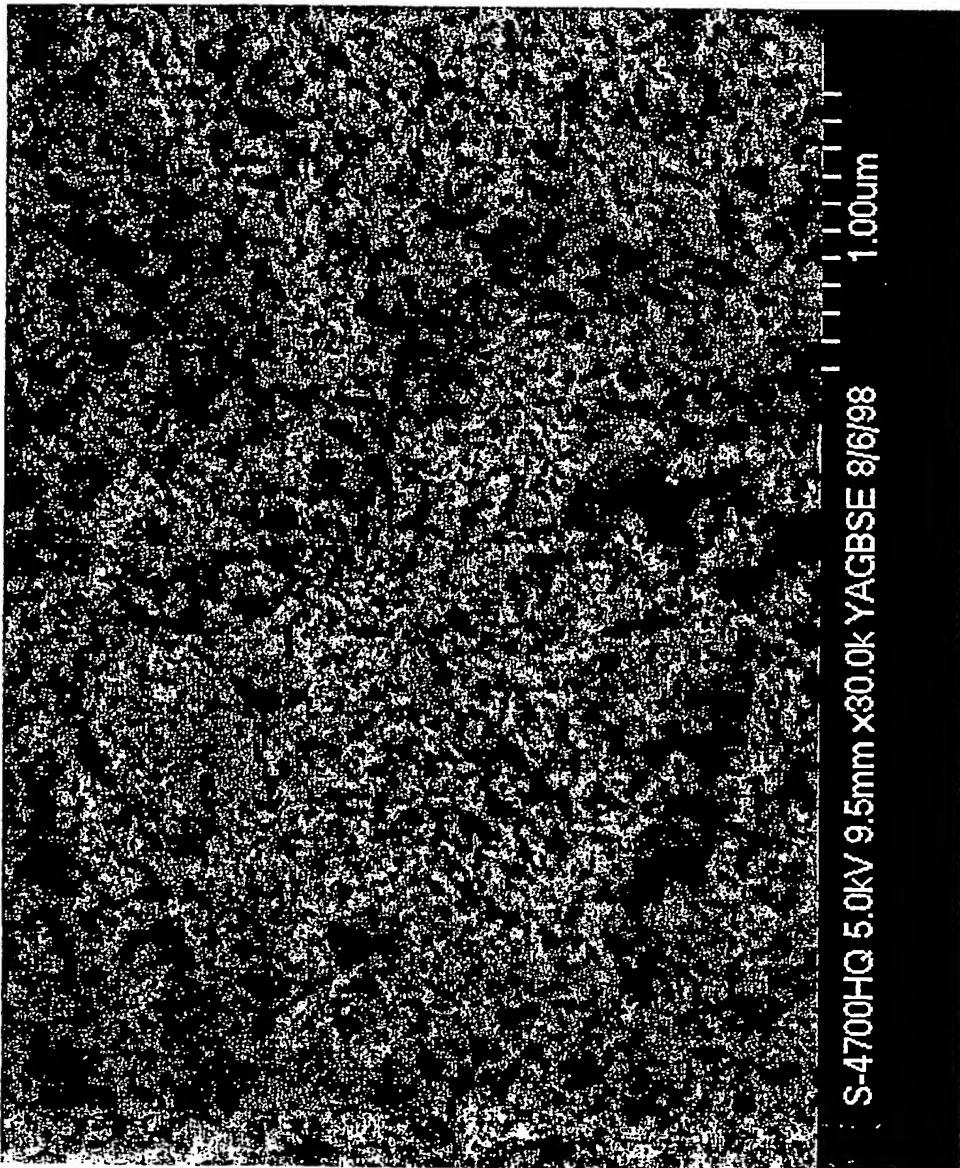


FIG. 9

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

11 / 16

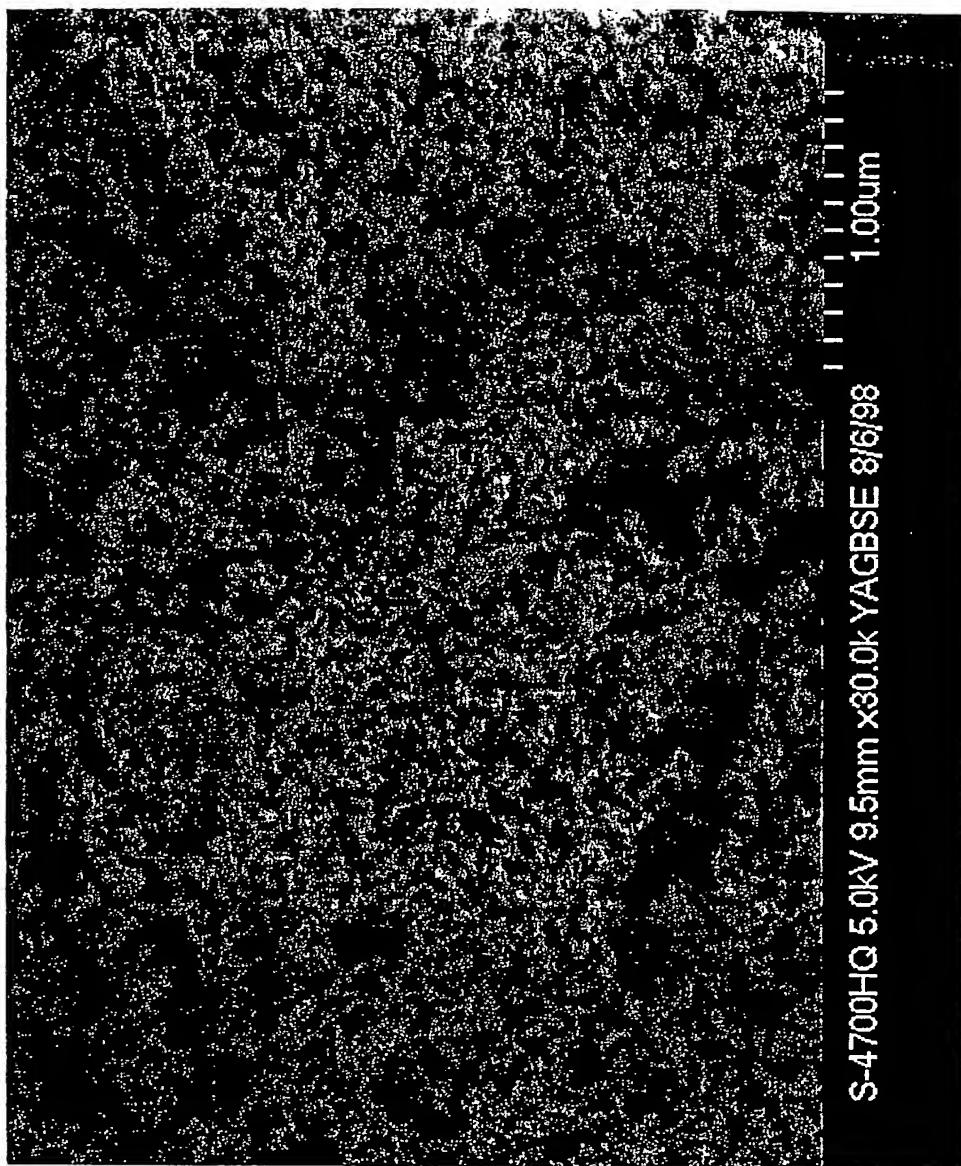


FIG. 10

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

12 / 16

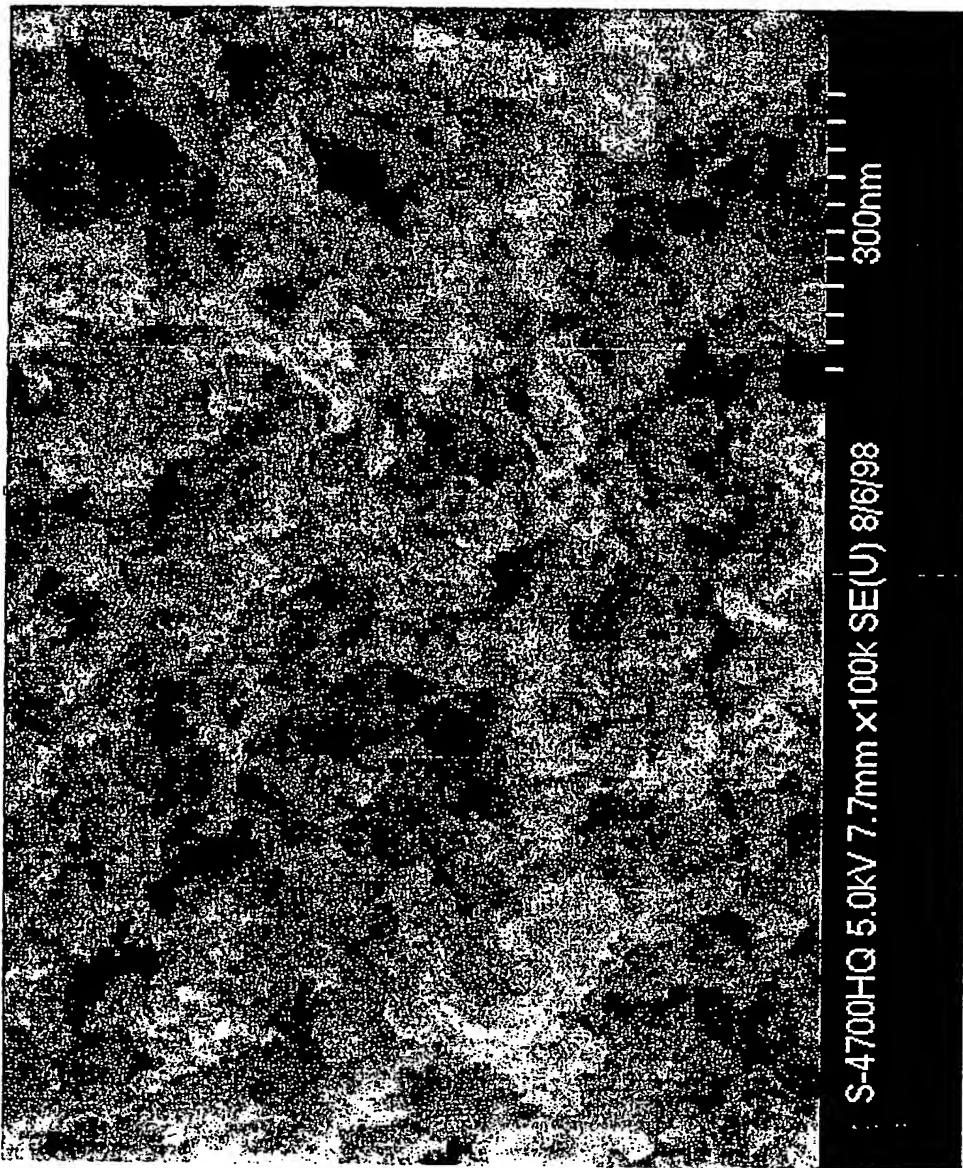


FIG. 11

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

13 / 16

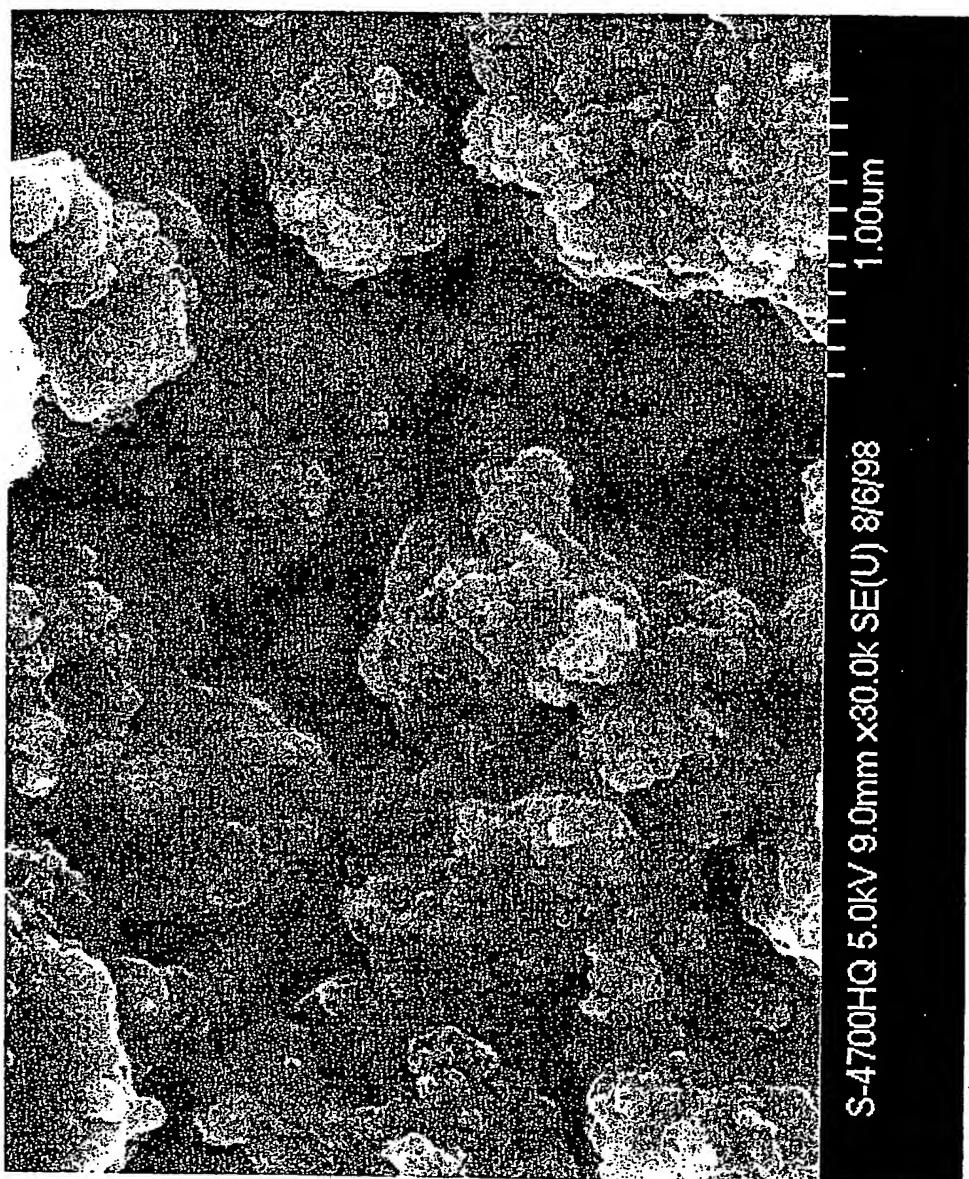


FIG. 12

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

14 / 16

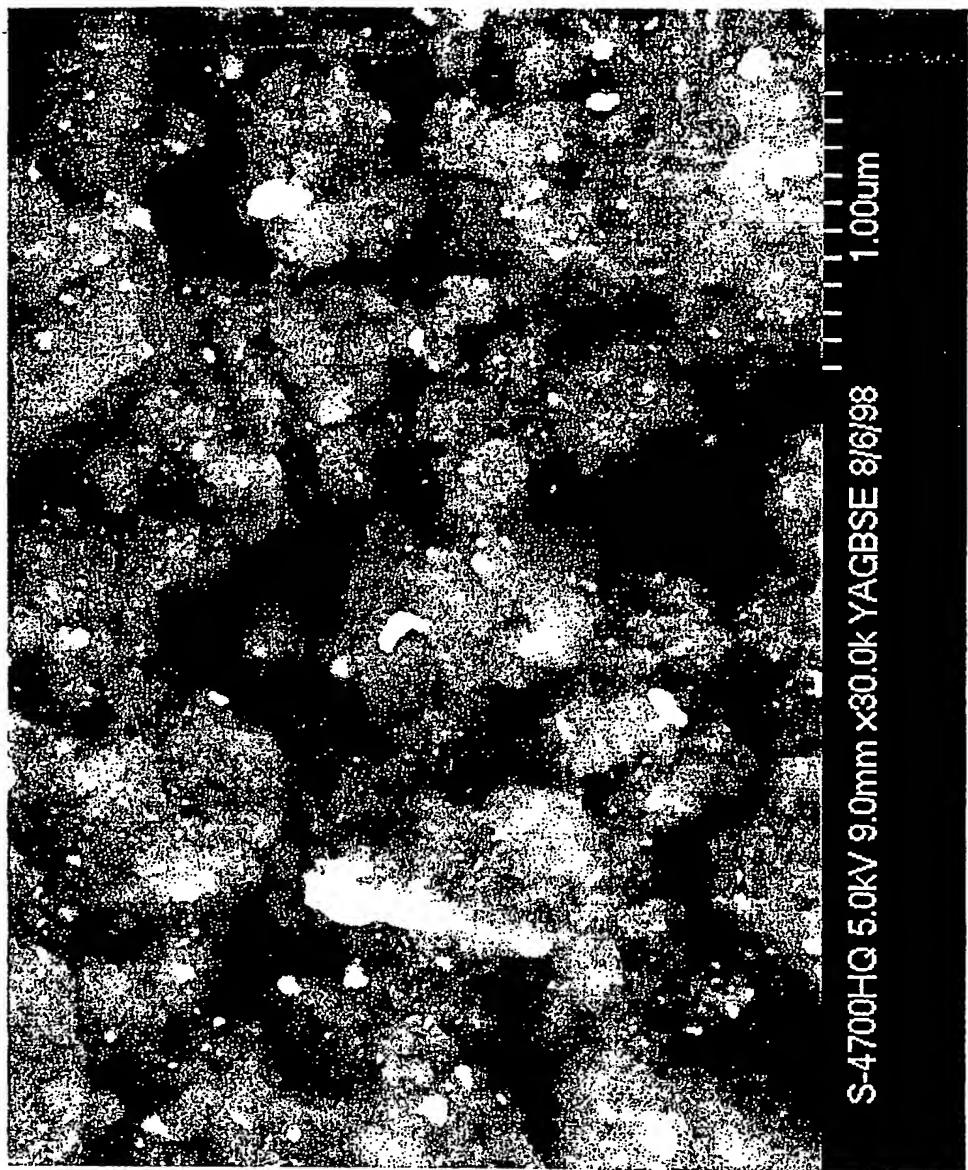


FIG. 13

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

15 / 16

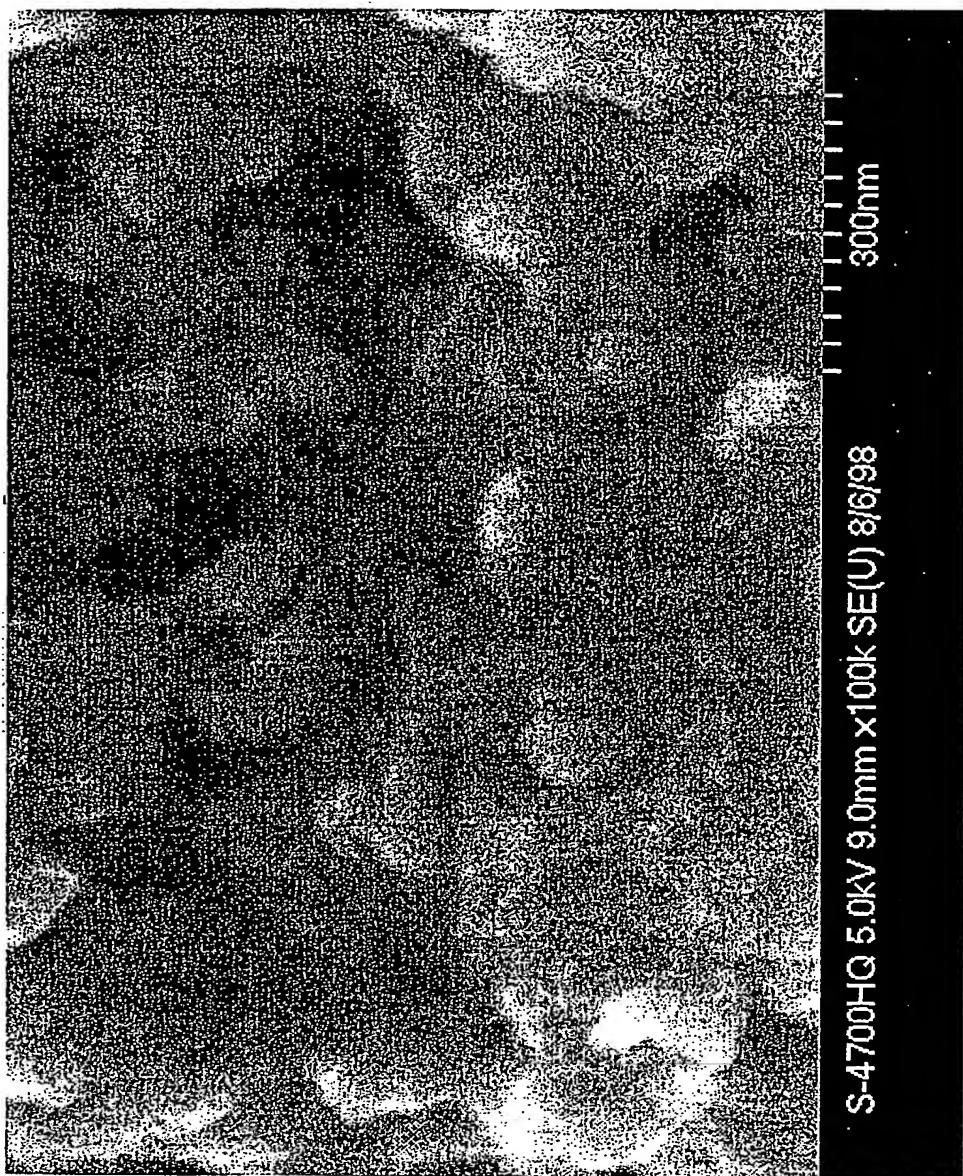
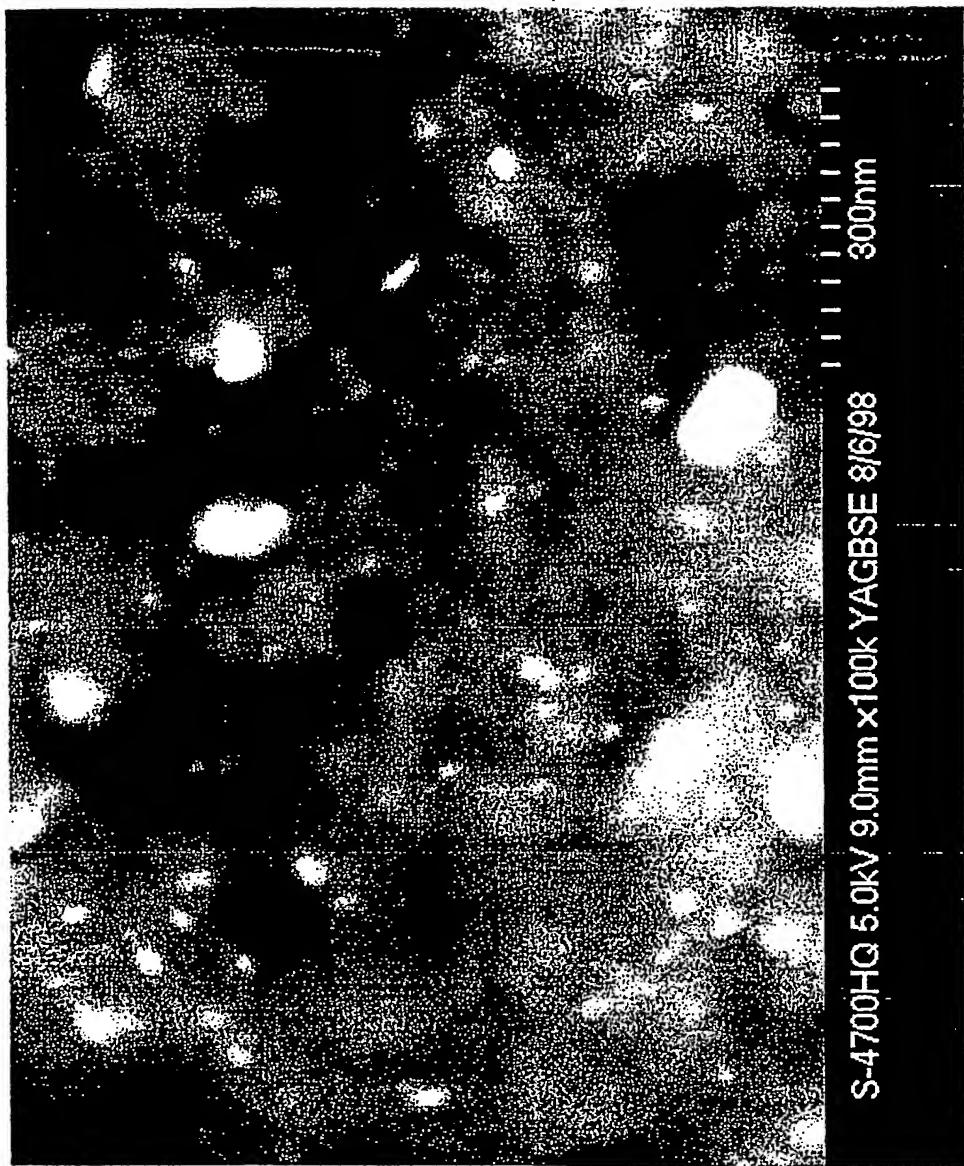


FIG. 14

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

16 / 16



S-4700HQ 5.0kV 9.0mm x100k YAGBSE 8/6/98

FIG. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/CA 99/01165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7 B01J25/00		B01J37/06	H01M4/90	H01M4/92
				B22F9/16
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC 7 B01J H01M B22F				
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>				
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	<p>LALANDE G ET AL.: "Utilization of the ball milling technique in the synthesis of electrocatalysts for H₂ oxidation in polymer electrolyte fuel cells", PROC. 2ND INTERNAT. SYMP. ON NEW MATERIALS FOR FUEL CELLS AND MODERN BATTERY SYSTEMS, MONTREAL, CANADA, 6-10 JULY 1997. (SAVADOGO AND ROBERGE (EDS.)). ISBN 2-553-00624-1. ECOLE POLYTECH., MONTREAL, CANADA, P.720-731. XP000892821 abstract page 724 -page 725 ---</p>			16-18
A	<p>---</p>			1-15
-/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
30 March 2000		18/04/2000		
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Veenkind, V		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/CA 99/01165

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCHULTZ R ET AL.: "A novel method to produce nanocrystalline metastable supported catalysts" CATALYSIS LETTERS, vol. 35, 1995, pages 89-106, XP002134456 cited in the application page 93 -page 98; figures 4A,8	16
A	WO 98 32885 A (HYDRO QUEBEC) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application the whole document	1-15
A	SCHULTZ R ET AL.: "Porous Nanocrystalline Alloys Prepared by High Energy Ball Milling" MATERIALS SCIENCE FORUM, ISSN 0255-5476, vol. 269-272, 1998, pages 1055-1059, XP000892800 the whole document	1-18
A	US 3 617 389 A (KUHN WOLFGANG ET AL) 2 November 1971 (1971-11-02) the whole document	1-18
A	KHUTORETSKAYA G M ET AL.: "Supported Raney Catalysts. I. Raney Pt-Cu/Al203 Catalysts" KINETICS AND CATALYSIS, vol. 28, April 1987 (1987-04), pages 409-414, XP000901049 the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/CA 99/01165

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9832885	A 30-07-1998	US 5872074 A EP 0963450 A		16-02-1999 15-12-1999
US 3617389	A 02-11-1971	DE 1671710 A FR 1565900 A GB 1174026 A SE 323437 B		23-09-1971 02-05-1969 10-12-1969 04-05-1970

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/CA 99/01165

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
CIB 7	B01J25/00	B01J37/06	H01M4/90	H01M4/92
B22F9/16				

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J H01M B22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LALANDE G ET AL.: "Utilization of the ball milling technique in the synthesis of electrocatalysts for H ₂ oxidation in polymer electrolyte fuel cells", PROC. 2ND INTERNAT. SYMP. ON NEW MATERIALS FOR FUEL CELLS AND MODERN BATTERY SYSTEMS, MONTREAL, CANADA, 6-10 JULY 1997. (SAVADOGO AND ROBERGE (EDS.)). ISBN 2-553-00624-1. ECOLE POLYTECH., MONTREAL, CANADA, P.720-731. XP000892821 abrégé page 724 -page 725	16-18
A		1-15 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/CA 99/01165

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SCHULTZ R ET AL.: "A novel method to produce nanocrystalline metastable supported catalysts" CATALYSIS LETTERS, vol. 35, 1995, pages 89-106, XP002134456 cité dans la demande page 93 -page 98; figures 4A,8	16
A	WO 98 32885 A (HYDRO QUEBEC) 30 juillet 1998 (1998-07-30) cité dans la demande le document en entier	1-15
A	WO 98 32885 A (HYDRO QUEBEC) 30 juillet 1998 (1998-07-30) cité dans la demande le document en entier	1-18
A	SCHULTZ R ET AL.: "Porous Nanocrystalline Alloys Prepared by High Energy Ball Milling" MATERIALS SCIENCE FORUM, ISSN 0255-5476, vol. 269-272, 1998, pages 1055-1059, XP000892800 le document en entier	1-18
A	US 3 617 389 A (KUHN WOLFGANG ET AL) 2 novembre 1971 (1971-11-02) le document en entier	1-18
A	KHUTORETSKAYA G M ET AL.: "Supported Raney Catalysts. I. Raney Pt-Cu/Al2O3 Catalysts" KINETICS AND CATALYSIS, vol. 28, avril 1987 (1987-04), pages 409-414, XP000901049 le document en entier	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document International No

PCT/CA 99/01165

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9832885	A 30-07-1998	US EP	5872074 A 0963450 A	16-02-1999 15-12-1999
US 3617389	A 02-11-1971	DE FR GB SE	1671710 A 1565900 A 1174026 A 323437 B	23-09-1971 02-05-1969 10-12-1969 04-05-1970

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.